

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-144128
(43)Date of publication of application : 06.06.1995

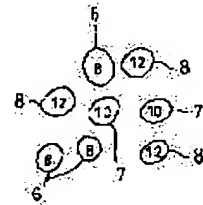
(51)Int.Cl. B01J 20/18
B01D 53/02
B01D 53/72
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 20/28
F01N 3/08
F01N 3/24
// B01D 53/04

(21)Application number : 06-195447 (71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP
(22)Date of filing : 19.08.1994 (72)Inventor : YAMADA KEIJI
KAMIOKA TOSHITSUGU
TAKAMI AKIHIDE
SAKATANI NAOKO

(30)Priority
Priority number : 05245073 Priority date : 30.09.1993 Priority country : JP

(54) HYDROCARBON ADSORBENT, CATALYST AND DEVICE FOR PURIFYING EXHAUST GAS**(57)Abstract:**

PURPOSE: To efficiently purify adsorbed hydrocarbons by mixing plural kinds of crystalline metal-containing silicate powders having mutually different fine pore diameters as a hydrocarbon adsorbent adsorbing the hydrocarbons in an exhaust gas.
CONSTITUTION: A zeolite 6 having a fine pore structure formed of an eight-membered ring such as chabazite, a zeolite 7 having a fine pore structure formed of a ten-membered ring such as ZSM-5 and a zeolite 8 having a fine pore structure formed of a twelve-membered ring such as faujasite are allowed to coexist on the surface of a honeycomb-like carrier as an adsorption member adsorbing the hydrocarbons of an adsorption device provided at a discharge system of an automobile engine. When plural kinds of crystalline metal-containing silicate powders having mutually different fine pore diameters are mixed in such a way, the hydrocarbons are easily adsorbed and purifying efficiency is increased even if the molecular size of a hydrocarbon is large or small.

**LEGAL STATUS**

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim]

- [Claim 1] HC adsorbent characterized by coming to mix the metal inclusion silicate powder of two or more sorts of crystalline substances with which it is HC adsorbent which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and a pore size is different.
- [Claim 2] HC adsorbent characterized by two or more above-mentioned sorts of metal inclusion silicate powder consisting of the metal inclusion silicate powder of 10 member ring, and the metal inclusion silicate powder of 12 member ring in HC adsorbent indicated by the claim 1.
- [Claim 3] HC adsorbent characterized by adsorbing the hydrocarbon of the metal inclusion silicate of the above-mentioned 10 member ring, and the metal inclusion silicate of 12 member ring which are (10 Member ring) / (12 member ring) = 0.4-2.6, and is comparatively contained in the exhaust gas of an automobile engine in HC adsorbent indicated by the claim 2.
- [Claim 4] HC adsorbent which is an HC adsorbent which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by being formed into one grain of the metal inclusion silicate of the mixed crystal into which two or more sorts of crystals from which a pore size is different were intermingled.
- [Claim 5] HC adsorbent characterized by being formed of the metal inclusion silicate of the lamellar crystal to which it comes to carry out the laminating of two or more sorts of crystals from which it is HC adsorbent which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and a pore size is different from a center so that a pore size may become large gradually toward a front-face side.
- [Claim 6] HC adsorbent with which the modality of the above-mentioned pore size is characterized by being three kinds, the pore size based on 8 member ring structure, the pore size based on 10 member ring structure, and the pore size based on 12 member ring structure, in HC adsorbent indicated by the claim 1, the claim 4, or the claim 5.
- [Claim 7] Exhaust air gas cleanup equipment characterized by using what carried out the coat of the mixed powder which is the exhaust air gas cleanup equipment equipped with the adsorption component which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, mixes two or more sorts of zeolite powder with which a pore size is different, and is obtained as the above-mentioned adsorption component on support.
- [Claim 8] Exhaust air gas cleanup equipment characterized by using what carried out the coat of two or more sorts of zeolites from which it is the exhaust air gas cleanup equipment equipped with the adsorption component which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and a pore size is different as the above-mentioned adsorption component on support from the parvus thing of a pore size at order.
- [Claim 9] Exhaust air gas cleanup equipment characterized by using what carried out the coat of the mixed crystal zeolite in which two or more sorts of crystals from which it is the exhaust air gas cleanup equipment equipped with the adsorption component which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and a pore size is different in one grain as the above-mentioned adsorption component were intermingled on support.
- [Claim 10] Exhaust air gas cleanup equipment which is the exhaust air gas cleanup equipment equipped with the adsorption component which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by using what carried out the coat of the lamellar-crystal zeolite to which it comes to carry out the laminating of the crystal of two or more sorts of structures where pore sizes differ so that a pore size may become large one by one toward a front-face side on support from a center as the above-mentioned adsorption component.
- [Claim 11] Exhaust air gas cleanup equipment with which the modality of the above-mentioned pore size is characterized by being three kinds, the pore size based on 8 member ring structure, the pore size based on 10 member ring structure, and the pore size based on 12 member ring structure, in the exhaust air gas cleanup equipment indicated by the claim 7 or the claim 10.
- [Claim 12] Exhaust air gas cleanup equipment characterized by Seria and Pd being ****ed by the above-mentioned support with the zeolite in the exhaust air gas cleanup equipment indicated by any 1 of the claim 7 or the claims 11.
- [Claim 13] HC adsorbent characterized by being formed of the metal inclusion silicate of the lamellar crystal to which it comes to carry out the laminating of two or more sorts of crystals from which it is HC adsorbent which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and a pore size is different from a center so that a pore size may become small gradually toward a front-face side.
- [Claim 14] The above-mentioned metal inclusion silicate is an HC adsorbent characterized by forming the surface section of the crystal of 10 member ring in HC adsorbent indicated by the claim 13, and forming the interior of the crystal of 12 member ring.
- [Claim 15] HC adsorbent characterized by for the crystal of the above-mentioned 10 member ring being MFI type, and the crystal of the above-mentioned 12 member ring being FAU type in HC adsorbent indicated by the claim 14.
- [Claim 16] The catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by ****ing the catalyst metal which disassembles a hydrocarbon into HC adsorbent indicated by any 1 of the claim 13 or the claims 15.

[Claim 17] The catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by being that into which the above-mentioned catalyst metal decomposes NO_x in exhaust gas in the catalyst for exhaust air gas cleanups indicated by the claim 16, disassembling a hydrocarbon.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to HC adsorbent for exhaust air gas cleanups used in order to adsorb the low-temperature-carbonization hydrogen in exhaust gas, the catalyst for exhaust air gas cleanups, and exhaust air gas cleanup equipment.

[0002]

[Prior art] What carried out the coat of the noble metal catalyst to support for exhaust air gas cleanups, such as an automobile engine, is used. Among the detrimental components in exhaust gas [a hydrocarbon (HC), a carbon monoxide (CO), and nitrogen oxide (NOx)], especially the catalyst depuration ability of a hydrocarbon is strongly influenced of exhaust gas temperature, and, generally is purified by the noble metal catalyst in the temperature of 300 degrees C or more. Therefore, as in immediately after engine starting (at namely, the time of a cold start) etc., when exhaust gas temperature is low, the hydrocarbon in exhaust gas is seldom purified by the noble metal catalyst.

[0003] And the rate for which a lot of hydrocarbons are discharged immediately after engine starting, and this low-temperature-carbonization hydrogen accounts to the whole hydrocarbon emission is large, and it is important to suppress issue of low-temperature-carbonization hydrogen in an exhaust air gas cleanup.

[0004] As exhaust air gas cleanup equipment which reduces the hydrocarbon at the time of such a cold start, there is a thing using what carried out the coat of the copper (Cu) as a metal which reforms an adsorption property, and the mixed powder of ZSM-5 zeolite which carried out the ion exchange of the palladium (Pd), respectively to mono-squirrel support as an HC adsorption component which adsorbs a hydrocarbon as indicated by the publication-number 293519 [four to] official report.

[0005] This thing is difficult for making these all fully adsorb, when the various hydrocarbons with which a size is different are discharged, although a hydrocarbon adsorption capacity will be demonstrated by the large temperature requirement in order for adsorptivity ability to show a peak by the temperature requirement different using the zeolite made [the proper metal] to **** by the ion exchange.

[0006] By the way, the zeolite used as an adsorbent excellent in hydrocarbon adsorptivity ability has respectively peculiar pore structure like 8 member ring, 10 member ring, and 12 member ring. Therefore, there is fault that adsorptivity ability changes greatly with sizes (if it puts in another way molecular weight) of a hydrocarbon. For example, when a pore size uses the zeolite with a parvus 8 member ring or 10 member ring, the hydrocarbons (for example, paraffin, an olefin, or aromatic series more than C6 etc.) of the amount of macromolecules cannot be adsorbed, but the hydrocarbons (for example, methane etc.) of low molecular weight to which it stuck when the zeolite in which a pore size has large 12 member ring was used are emitted at low temperature, and it becomes difficult to hold to the elevated temperature which a noble metal catalyst activates.

[0007] On the other hand, the thing which is made to **** big Y type zeolite of a pore size to the site by the side of the upstream of the exhaust gas direction of flow in mono-squirrel support as an HC adsorption component, and is made to come to **** ZSM-5 with a small pore size to the site by the side of a lower stream of a river is also known (refer to publication-number 59941 [five to] official report). The small pore size of a lower-stream-of-a-river side zeolite is made not to be blockaded with a big hydrocarbon by this thing's sticking to both big hydrocarbon in exhaust gas, and small hydrocarbon by using two kinds of zeolites from which a pore size is different as an HC adsorbent, and adsorbing a big hydrocarbon by the big zeolite of a pore size at an upstream side.

[0008]

[Object of the Invention] However, generally there are about 100 degrees C of temperature gradients of the upper flank grade of the above-mentioned monochrome squirrel support and down-stream flank grade, and when big Y type zeolite of a pore size and ZSM-5 with a small pore size are divided into an upstream and lower-stream-of-a-river side, they have been arranged like the above-mentioned conventional technique and the temperature of Y type zeolite by the side of the upstream is 200 degrees C, the temperature of ZSM-5 by the side of a lower stream of a river becomes about 100 degrees C. C6 to which Y type zeolite is sticking For the temperature which emits the above big hydrocarbon, it is about 200 degrees C and ZSM-5 are C6. Since the temperature which emits the small hydrocarbon of the following is about 100-150 degrees C, when the temperature of the upper flank grade of mono-squirrel support becomes about 200 degrees C, henceforth, by the concerned adsorption component, adsorption of a hydrocarbon will not be performed but the hydrocarbon to which it has already stuck will also be emitted.

[0009] Furthermore, in the case of the above-mentioned conventional technique, even if it is a small hydrocarbon, 1 ** is incorporated by big Y type zeolite of the pore size by the side of the upstream like a big hydrocarbon. Therefore, the adsorption

capacity of a big hydrocarbon will fall by big Y type zeolite of the pore size by the side of this upstream also adsorbing not only a big hydrocarbon but a small hydrocarbon, and adsorbing this small hydrocarbon. Moreover, as a result, there is also a problem that a big hydrocarbon flows, the small zeolite of this pore size is blockaded, and the adsorption capacity of a small hydrocarbon falls to the direction of the small zeolite of the pore size by the side of a lower stream of a river.

[0010] In addition, although active carbon is well known as high matter of hydrocarbon adsorptivity ability, since thermal resistance is low, as an object for exhaust air gas cleanups, it is not employable.

[0011] That is, the technical problem of this invention is to offer HC adsorbent which solved the above-mentioned problem, and is to enable it the thing for which it enables it to purify efficiently the hydrocarbon to which it stuck with still such an HC adsorbent, or to use for depuration of NOx in exhaust gas efficiently the hydrocarbon to which it stuck.

[0012]

[A The means for solving a technical problem and its operation] When the big zeolite of a pore size and the small zeolite of a pore size are made to approach mutually and are prepared by technique, such as physical mixture, to such a technical problem, this invention person finds out that the above-mentioned problem is solvable, and used to come to complete invention which advances an experiment and a study from further various viewpoints, and relates to each claim.

[0013] Invention > which takes < claim 1 This invention is an HC adsorbent which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by coming to mix the metal inclusion silicate powder of two or more sorts of crystalline substances with which a pore size is different.

[0014] Even if it is the case where it is made to **** to mono-squirrel support in the case of HC adsorbent of the concerned invention Distributed **** of the big metal inclusion silicate of a pore size and the small metal inclusion silicate of a pore size can be uniformly carried out over the whole region of an upper edge to the down-stream edge of this monochrome squirrel support. It has a hydrocarbon adsorption capacity until the temperature by the side of a lower stream of a river can adsorb a hydrocarbon by the low site and turns into comparatively high temperature, even if the temperature of the upper flank grade of mono-squirrel support becomes about 200 degrees C.

[0015] Moreover, since two or more sorts of metal inclusion silicates from which a pore size is different are mixed and it will be approached mutually, it decreases that a small hydrocarbon and a big hydrocarbon are incorporated by the thing of the big crystal of both pore sizes like the previous conventional technique, and the rate alternatively incorporated by the metal inclusion silicate of the pore size which a size suits respectively becomes high.

[0016] Even if it is the aluminosilicate (zeolite) using aluminum as a metal which forms the skeleton (crystal lattice) of a crystal here as the above-mentioned metal inclusion silicate, it may replace with aluminum or you may be a using other metals, such as Ga, Ce, Mn, and Tb, as skeleton formation material metal [aluminum] inclusion silicate.

[0017] There are the following as various kinds of metal inclusion silicates from which a pore size is different.

[0018]

[Table 1]

	構造タイプ	細孔径 (nm)	ケイバン比
8員環	CHA等	0.3~0.5	4~100
10員環	MFI, MEL, FER等	0.4~0.6	80~200
12員環	FAU, AFY, β 等	0.6~0.75	5~100

[0019] As a thing of the above-mentioned 12 member ring, the skeleton density is suitable for the thing of 12-16 (T-atom several/nm³).

[0020] <invention concerning a claim 2> -- this invention is characterized by two or more above-mentioned sorts of metal inclusion silicate powder consisting of the metal inclusion silicate powder of 10 member ring, and the metal inclusion silicate powder of 12 member ring in HC adsorbent indicated by the above-mentioned claim 1

[0021] In the concerned invention, a pore size uses the thing of 10 member ring as parvus metal inclusion silicate powder, and the pore size is using the thing of 12 member ring as large metal inclusion silicate powder.

[0022] <invention concerning a claim 3> -- in HC adsorbent indicated by the above-mentioned claim 2, comparatively, it is (10 member ring) / (12 member ring) = 0.4-2.6, and this invention is characterized by adsorbing the hydrocarbon of the metal inclusion silicate of the above-mentioned 10 member ring, and the metal inclusion silicate of 12 member ring contained in the exhaust gas of an automobile engine

[0023] In the concerned invention, being referred to as (10 Member ring) / (12 member ring) ≥ 0.4 It is because the amount of adsorption of a small hydrocarbon (for example, the olefins of C₂ - C₅) will decrease and an expected effect will not be acquired, if the rate of the metal inclusion silicate of 10 member ring becomes less than this. Moreover, being referred to as (10 Member ring) / (12 member ring) ≤ 2.6 if the rate of the metal inclusion silicate of 12 member ring becomes less than this -- a big hydrocarbon (for example, aromas --) or hydrocarbons other than aromas -- it is -- C₆ the amount of adsorption of the above thing -- it is because it becomes few and an expected effect is not acquired (this point becomes clear in the example mentioned later)

[0024] <invention concerning a claim 4> -- this invention is an HC adsorbent which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by being formed into one grain of the metal inclusion silicate of the mixed crystal into which two or more sorts

of crystals from which a pore size is different were intermingled

[0025] Since two or more sorts of crystals from which a pore size is different in one metal inclusion silicate grain are intermingled in the concerned invention, while the same operation effect as invention concerning a claim 1 will become more remarkable, a hydrocarbon becomes that it is easy to adsorb. Namely, although it is considered [passing through this grain in comparatively many cases as it is, and] even if it contacts the big metal inclusion silicate grain of a pore size in invention concerning a claim 1 and a small hydrocarbon carries out spreading diffusion to the interior of grain The hydrocarbon with which one metal inclusion silicate grain was contacted in the concerned invention Even if it is a small hydrocarbon and the contact site is a crystal fraction with a big pore size, it comes against the crystal section to which spreading diffusion is carried out to the interior of grain, and the small crystal section, i.e., the configuration, or the dimension of a pore size suits it, and is caught by this crystal section.

[0026] <invention concerning a claim 5> -- this invention is an HC adsorbent which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by being formed of the metal inclusion silicate of the lamellar crystal to which it comes to carry out the laminating of two or more sorts of crystals from which a pore size is different from a center so that a pore size may become large gradually toward a front-face side

[0027] In the concerned invention, since two or more sorts of crystal sections from which a pore size is different exist in one metal inclusion-silicate grain, the same operation effect as invention concerning a claim 4 is acquired. Furthermore, in the concerned invention, since the pore size is large gradually toward a center to the front-face side, unless a big hydrocarbon adsorbs and pore is plugged up, a small hydrocarbon can be incorporated one by one inside grain, and can be adsorbed inside.

[0028] namely, from the pore being blockaded, even when the crystal of this surface section is adsorbed in a small hydrocarbon, supposing it made the pore size of the crystal by the side of a front face into the parvus thing Although the spreading diffusion inside [of a hydrocarbon] grain will decrease henceforth and the crystal inside [this] grain will not work effective in adsorption of a hydrocarbon In the concerned invention, since the pore size of the crystal of the grain surface section is large, spreading diffusion of the small hydrocarbon is easily carried out to the interior of grain, and it does not serve as the hindrance of adsorption of other hydrocarbons.

[0029] Moreover, if the big crystal of the pore size by the side of an outer layer is adsorbed in a big hydrocarbon and the pore is plugged up, even if exudation of the small hydrocarbon by which the crystal by the side of an internal layer is adsorbed will be barred by it and temperature becomes high somewhat by it, the status that the hydrocarbon was adsorbed will be maintained, and the exudation temperature of a hydrocarbon will become high as a result.

[0030] <invention concerning a claim 6> -- in HC adsorbent with which this invention was indicated by the above-mentioned claim 1, the claim 4, or the claim 5, it is characterized by the modality of the above-mentioned pore size being three kinds, the pore size based on 8 member ring structure, the pore size based on 10 member ring structure, and the pore size based on 12 member ring structure

[0031] Thus, when there is a pore size of three kinds of size, these can be adsorbed even if the hydrocarbon of various sizes is contained in exhaust gas.

[0032] <invention concerning a claim 7> -- this invention is the exhaust air gas cleanup equipment equipped with the adsorption component which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by using what carried out the coat of the mixed powder which mixes two or more sorts of zeolite powder with which a pore size is different, and is obtained as the above-mentioned adsorption component on support

[0033] since two or more sorts of zeolite adsorbents with which a pore size is different on the front face (namely, carrier surface) of an adsorption component are intermingled using invention which the concerned invention requires for a claim 1, the zeolite from which a size is different (molecular weight -- differing) and which two or more hydrocarbons of a seed were alike, respectively, and was adapted is adsorbed, and the same operation effect as invention concerning a claim 1 is acquired

[0034] <invention concerning a claim 8> -- this invention is the exhaust air gas cleanup equipment equipped with the adsorption component which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by using what carried out the coat of two or more sorts of zeolites from which a pore size is different as the above-mentioned adsorption component on support from the parvus thing of a pore size at order

[0035] In the concerned invention, the same operation effect as invention etc. and abbreviation concerning a claim 1 is acquired in that two or more sorts of zeolites from which a pore size is different are arranged by approaching mutually. Moreover, even if it is similarly stratified, two or more sorts of zeolites from which a pore size is different differ from the metal inclusion silicate of the lamellar crystal to which it comes to carry out the laminating of two or more sorts of crystals from which the pore size of invention concerning a claim 5 is different at the point established in layers.

[0036] Namely, if closed by the hydrocarbon with the big pore of the crystal of an outer layer, although in invention concerning a claim 5 it will become difficult for a hydrocarbon to carry out spreading diffusion inside it and it will become disadvantageous for adsorption of the hydrocarbon by the inside crystal Even if the pore of the metal inclusion silicate of an outer layer is plugged up in the concerned invention, a hydrocarbon moves to the inside through the opening between the metal inclusion silicate grain of an outer layer, and is adsorbed by the metal inclusion silicate grain of the layer of this inside.

[0037] Moreover, in the concerned invention, the small zeolite of a pore size is prepared inside because the concerned spreading diffusion is easy and tends to reach an inside layer rather than the hydrocarbon with the small, bigger hydrocarbon, when it is taken into consideration that a hydrocarbon carries out spreading diffusion between zeolite grain and of the zeolite grain itself, and reaches an inside layer.

[0038] <invention concerning a claim 9> -- this invention is the exhaust air gas cleanup equipment equipped with the adsorption

component which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by using what carried out the coat of the mixed crystal zeolite in which two or more sorts of crystals from which a pore size is different in one grain as the above-mentioned adsorption component were intermingled on support

[0039] The operation effect as invention which relates to this claim 4 using invention concerning a claim 4 that the concerned invention is the same is acquired.

[0040] <invention concerning a claim 10> -- this invention is the exhaust air gas cleanup equipment equipped with the adsorption component which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by using what carried out the coat of the lamellar-crystal zeolite to which it comes to carry out the laminating of the crystal of two or more sorts of structures where pore sizes differ so that a pore size may become large one by one toward a front-face side on support from a center as the above-mentioned adsorption component

[0041] The operation effect as invention which relates to this claim 5 using invention concerning a claim 5 that the concerned invention is the same is acquired.

[0042] <invention concerning a claim 11> -- in the exhaust air gas cleanup equipment with which this invention is indicated by the above-mentioned claim 7 or the claim 10, it is characterized by the modality of the above-mentioned pore size being three kinds, the pore size based on 8 member ring structure, the pore size based on 10 member ring structure, and the pore size based on 12 member ring structure

[0043] Thus, when there is a pore size of three kinds of size, these can be adsorbed even if the hydrocarbon of various sizes is contained in exhaust gas.

[0044] <invention concerning a claim 12> -- this invention is characterized by Seria and Pd being ****ed by the above-mentioned support with the zeolite in the exhaust air gas cleanup equipment indicated by any 1 of the above-mentioned claim 7 or the claims 11

[0045] The above-mentioned Pd is a metal catalyst which disassembles a hydrocarbon at comparatively low temperature, and above-mentioned Seria is O₂. The storage effect is done so. Therefore, it prevents being desorbed and discharged from a zeolite, having not purified a hydrocarbon in the concerned invention, when Pd and Seria can decompose the hydrocarbon adsorbed by the zeolite of an adsorption component and exhaust gas temperature rises, even if it changes the oxygen density in exhaust gas, and the thing of it can be carried out.

[0046] <invention concerning a claim 13> -- this invention is an HC adsorbent which adsorbs the hydrocarbon in exhaust gas, and is characterized by being formed of the metal inclusion silicate of the lamellar crystal to which it comes to carry out the laminating of two or more sorts of crystals from which a pore size is different from a center so that a pore size may become small gradually toward a front-face side

[0047] In the concerned invention, contrary to invention concerning a claim 5, the pore size is small gradually toward the center of metal inclusion silicate grain to the front-face side. Therefore, since the pore size is small and it becomes that in which the concerned lock out became brave when the pore of the grain surface section is closed by the hydrocarbon, the status that the hydrocarbon which is sticking to the crystal inside grain cannot carry out the spreading diffusion and the elimination on the front face of grain, but becomes comparatively high temperature, and it was caught by metal inclusion silicate grain is maintained, and the hydrocarbon exudation temperature of this metal inclusion silicate becomes high as a result.

[0048] <invention concerning a claim 14> -- in HC adsorbent with which this invention is indicated by the above-mentioned claim 13, the above-mentioned metal inclusion silicate is characterized by forming the surface section of the crystal of 10 member ring, and forming the interior of the crystal of 12 member ring

[0049] The operation effect of invention which the concerned invention forms the grain surface section by the crystal of 10 member ring, forms the interior of grain by the crystal of 12 member ring, and relates to a claim 13 by this in order for the pore size of a crystal to become a parvus thing from a grain center gradually toward a front-face side is acquired.

[0050] <invention concerning a claim 15> -- in HC adsorbent indicated by the above-mentioned claim 14, the crystal of the above-mentioned 10 member ring is MFI type, and this invention is characterized by the crystal of the above-mentioned 12 member ring being FAU type

[0051] MFI type is the metal inclusion silicate crystal of 10 member ring represented by ZSM-5, FAU is the metal inclusion silicate crystal of 12 member ring represented by Y type zeolite, and when carrying out invention which requires the combination of MFI type and FAU type for a claim 13, it will become suitable.

[0052] <invention concerning a claim 16> -- this invention is a catalyst for exhaust air gas cleanups characterized by ****ing the catalyst metal which disassembles a hydrocarbon into HC adsorbent indicated by any 1 of the above-mentioned claim 13 or the claims 15

[0053] In the concerned invention, when the amount of the hydrocarbon which desorbs from HC adsorbent before the concerned catalyst reaches activity temperature can be lessened, a hydrocarbon can be made to disassemble in the pore inside grain and the rate of depuration of this hydrocarbon is raised since the hydrocarbon exudation temperature of this HC adsorbent is high although a catalyst metal can decompose the hydrocarbon by which HC adsorbent is adsorbed, it becomes advantageous. That is, although the catalytic reaction in a zeolite grain front face becomes main [disassembly of the hydrocarbon by the usual zeolite catalyst], in the concerned invention, disassembly of a hydrocarbon is produced also within the pore inside grain.

[0054] <invention concerning a claim 17> -- in the catalyst for exhaust air gas cleanups this invention is indicated to be by the above-mentioned claim 16, it is characterized by being what decomposes NO_x in exhaust gas, the above-mentioned catalyst metal disassembling a hydrocarbon

[0055] Although NO_x catalyst which decomposes NO_x like the above-mentioned catalyst metal has the comparatively high

temperature which it presents activity, since the hydrocarbon exudation temperature of HC adsorbent is high, even when the activity temperature of a catalyst is high, NOx can be decomposed in the concerned invention, using effectively the hydrocarbon caught by this HC adsorbent.

[0056] It is not limited especially about the modality of the above-mentioned catalyst metal, and noble metals, such as Pt, Ir, and Rh, are made into the start, and it is applicable even if it is typical elements, such as transition metals other than noble metals, or alkaline earth metal.

[0057]

[Effect of the invention] Since it comes to mix the metal inclusion silicate powder of two or more sorts of crystalline substances with which a pore size is different according to invention which takes claim 1 While two or more sorts of metal inclusion silicates from which a pore size is different will be approached mutually, can make the hydrocarbon with which a size is different able to stick to various kinds of metal inclusion silicates from which a pore size is different alternatively and can obtain a high adsorption capacity Even when it becomes impossible for upper flank grade of this support to be unable to become an elevated temperature when it is made to **** to mono-squirrel support, and to adsorb a hydrocarbon Low-temperature down-stream flank grade can be used effective in adsorption of a hydrocarbon, and the adsorption hold of most hydrocarbons contained in exhaust gas at the time of a cold start can be carried out efficiently.

[0058] According to invention concerning a claim 2, since two or more sorts of metal inclusion silicate powder in HC adsorbent indicated by the above-mentioned claim 1 consists of the metal inclusion silicate powder of 10 member ring, and the metal inclusion silicate powder of 12 member ring, invention concerning the above-mentioned claim 1 can be carried out effectively.

[0059] According to invention concerning a claim 3, in HC adsorbent indicated by the above-mentioned claim 2, the rate of the metal inclusion silicate of the above-mentioned 10 member ring and the metal inclusion silicate of 12 member ring is set to (10 Member ring) / (12 member ring) = 0.4-2.6, and since it was made to present adsorption of the hydrocarbon contained in the exhaust gas of an automobile engine, it can stick also to a small hydrocarbon and a big hydrocarbon certainly.

[0060] According to invention concerning a claim 4, since two or more sorts of crystals from which a pore size is different in one metal inclusion silicate grain are intermingled, the same operation effect as invention concerning a claim 1 will become more remarkable, and the adsorption capacity of a hydrocarbon becomes high.

[0061] It becomes advantageous to adsorption of the hydrocarbon in the exhaust gas with which temperature tends to become high comparatively since it becomes what has the high temperature which the hydrocarbon adsorbed while it could stick also to the hydrocarbon also with a small, big hydrocarbon, since it was made the thing of the lamellar crystal to which it comes to carry out the laminating of two or more sorts from which a pore size is different so that a pore size may become gradually large toward the front-face side from a center about metal inclusion silicate grain according to invention concerning a claim 5 of crystals

[0062] According to invention concerning a claim 6, in HC adsorbent indicated by the above-mentioned claim 1, the claim 4, or the claim 5, since the modality of the above-mentioned pore size was made into three kinds, the thing of 8 member ring structure, the thing of 10 member ring structure, and the thing of 12 member ring structure, even if the hydrocarbon of various sizes is contained in exhaust gas, these can be adsorbed, and it becomes advantageous to implementation of invention concerning each above-mentioned claim.

[0063] Since the adsorption component was constituted by carrying out the coat of the mixed powder which mixes two or more sorts of zeolite powder with which a pore size is different, and is obtained on support according to invention concerning a claim 7 Distributed **** of the big metal inclusion silicate of a pore size and the small metal inclusion silicate of a pore size can be uniformly carried out over the whole region of an upper edge to the down-stream edge of support, and the adsorption hold of most hydrocarbons contained in exhaust gas at the time of a cold start can be carried out efficiently.

[0064] Since the adsorption component was constituted by carrying out the coat of two or more sorts of zeolites from which a pore size is different to order on support from the parvus thing of a pore size, an outside coat layer cannot become the adsorption of a hydrocarbon to an inside coat layer with hindrance, and a hydrocarbon can be made to adsorb over all the layers of an outside coat layer from an inside coat layer according to invention concerning a claim 8.

[0065] According to invention concerning a claim 9, since the adsorption component was constituted by carrying out the coat of the mixed crystal zeolite in which two or more sorts of crystals from which a pore size is different in one grain were intermingled on support, the same operation effect as invention concerning a claim 4 is acquired.

[0066] According to invention concerning a claim 10, since the adsorption component was constituted from a center by carrying out the coat of the lamellar-crystal zeolite to which it comes to carry out the laminating of the crystal of two or more sorts of structures where pore sizes differ on support so that a pore size might become large one by one toward a front-face side, the same operation effect as invention concerning a claim 5 is acquired.

[0067] According to invention concerning a claim 11, in the exhaust air gas cleanup equipment indicated by the above-mentioned claim 7 or the claim 10, since the modality of the above-mentioned pore size considered as three kinds, the thing of 8 member ring structure, the thing of 10 member ring structure, and the thing of 12 member ring structure, even if the hydrocarbon of various sizes is contained in exhaust gas, these can be adsorbed, and it becomes advantageous to implementation of invention concerning each above-mentioned claim.

[0068] According to invention concerning a claim 12, in the exhaust air gas cleanup equipment indicated by any 1 of the above-mentioned claim 7 or the claims 11, since Seria and Pd are put together and ****ed by the above-mentioned support with the zeolite, the hydrocarbon adsorbed by the adsorption component can be made to be able to disassemble, and it can discharge.

[0069] According to invention concerning a claim 13, since HC adsorbent was formed by the metal inclusion silicate of the lamellar crystal to which it comes to carry out the laminating of two or more sorts of crystals from which a pore size is different

so that a pore size may become small gradually toward a center to a front-face side, the hydrocarbon to which it stuck can be caught until it becomes high temperature, and it becomes advantageous to issue prevention of a hydrocarbon.

[0070] According to invention concerning a claim 14, in HC adsorbent indicated by the above-mentioned claim 13, since the surface section of the above-mentioned metal inclusion silicate grain was formed by the crystal of 10 member ring and the interior was formed by the crystal of 12 member ring, the exudation temperature of a hydrocarbon can be raised certainly and it becomes advantageous to implementation of invention concerning the above-mentioned claim 13.

[0071] According to invention concerning a claim 15, in HC adsorbent indicated by the above-mentioned claim 14, since the crystal of the above-mentioned 10 member ring was used as MFI type and the crystal of the above-mentioned 12 member ring was used as FAU type, the exudation temperature of a hydrocarbon can be raised certainly and it becomes advantageous to implementation of invention concerning the above-mentioned claim 13.

[0072] According to invention concerning a claim 16, the amount discharged, having not disassembled a hydrocarbon since the catalyst metal which disassembles a hydrocarbon into HC adsorbent with the high exudation temperature of the hydrocarbon indicated by any 1 of the above-mentioned claim 13 or the claims 15 is *****ed can be lessened, and disassembly of the hydrocarbon within the pore inside grain can raise the rate of depuration of a hydrocarbon.

[0073] Since it is NOx catalyst metal which decomposes NOx in exhaust gas, the catalyst metal indicated by the above-mentioned claim 16 disassembling a hydrocarbon according to invention concerning a claim 17, even when the activity temperature of this catalyst metal is high, NOx can be decomposed, using effectively the hydrocarbon caught by the above-mentioned HC adsorbent, and the rate of NOx depuration can be raised.

[0074]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain the invention in this application still in detail.

[0075] The exhaust air gas cleanup equipment which is an example of the invention in this application is shown in drawing 1. This exhaust air gas cleanup equipment is equipped with the catalyst equipment 2 which is formed in exhaust air system A of an automobile engine, and is located in the lower-stream-of-a-river side of the adsorber 1 which comes to contain the adsorption component 3 (to refer to drawing 2) which adsorbs a hydrocarbon, and this adsorber 1, and comes to contain the catalyst for exhaust air gas cleanups. Here, as shown in drawing 2, the adsorption component 3 forms the coat layer 5 which becomes the honeycomb-like support (product made from a cordylite) 4 from an adsorbent, and is constituted. And with this exhaust air gas cleanup equipment, if the adsorption hold of the hydrocarbon in exhaust gas is carried out with an adsorber 1 at the time of a cold start, the temperature of exhaust gas rises and the catalyst for exhaust air gas cleanups in the catalyst equipment 2 is activated, the catalyst equipment 2 is to emit the hydrocarbon by which the adsorption hold is carried out to an adsorber 1, and to purify.

[0076] Adsorption <the relation between the structure of an adsorption component or an adsorbent and an amount of adsorption, next component> in the above-mentioned exhaust air gas cleanup equipment are explained in full detail below by the example and the example of a comparison.

[0077] As a zeolite with the pore structure of an example 18 member ring, the Shaba site As a zeolite with the pore structure of 10 member ring, ZSM-5 (MFI type) The wash coat of the HC adsorbent (mixed powder) which mixes the Shaba site, ZSM-5, and faujasite at a rate of 1:2:3 by the weight ratio, and was obtained was carried out on honeycomb-like support, using faujasite as a zeolite with the pore structure of 12 member ring, and the adsorption component 3 was obtained.

[0078] The coat layer 5 in which the zeolite to which this adsorption component 3 has the pore structure of 8 member ring in honeycomb-like support 4 front face, the zeolite with the pore structure of 10 member ring, and the zeolite (namely, three sorts of zeolites from which a pore size is different) with the pore structure of 12 member ring were intermingled was formed. Therefore, as the coat layer 5 is shown in drawing 3 The zeolite grain (what indicated the number 8 in the configuration line of grain) 6 of the pore structure of 8 member ring, the zeolite grain (what indicated the number 10 in the configuration line of grain) 7 of the pore structure of 10 member ring, and zeolite grain of the pore structure of 12 member ring (a number 12 in the configuration line of grain) It is that with which the indicated thing 8 was mixed.

[0079] The wash coat was carried out to the order of the Shaba site, ZSM-5, and faujasite at a rate of 1:2:3 (weight ratio) on example 2 honeycomb-like support, and the adsorption component 3 was obtained. As shown in drawing 4, as for this adsorption component 3, the coat layer 5 which comes to carry out the laminating of the zeolite layer 13 which has the pore structure of the zeolite layer 11 which has the pore structure of 8 member ring on the front face of the honeycomb-like support 4, the zeolite layer 12 which has the pore structure of 10 member ring, and 12 member ring to order from the inside was formed.

[0080] The precursor for compounding the zeolite of the precursor for compounding the zeolite of the precursor for compounding the zeolite of the pore structure of an example 38 member ring and the pore structure of 10 member ring and the pore structure of 12 member ring was mixed at a rate of 1:2:3 (weight ratio), and the hydrothermal synthesis of this mixture was carried out with the autoclave. As the powder obtained in this way is shown in drawing 5 Grain is the crystal section (a number 8 in the field of a crystal) of the pore structure of 8 member ring. It is the mixed crystal zeolite in which the indicated thing 14, the crystal section (what indicated the number 10 in the field of a crystal) 15 of the pore structure of 10 member ring, and the crystal section (what indicated the number 12 in the field of a crystal) 16 of the pore structure of 12 member ring were intermingled. The wash coat of this HC adsorbent (mixed crystal powder) was carried out on honeycomb-like support, and the adsorption component 3 was obtained. The coat layer 5 to which this adsorption component 3 becomes honeycomb-like support 4 front face from the above-mentioned mixed crystal zeolite was formed.

[0081] When compounding the precursor of the zeolite of the pore structure of an example 410 member ring, the zeolite of the pore structure of 8 member ring [finishing / synthesis] was made to contain beforehand, and the zeolite of the pore structure of

10 member ring which carried out the hydrothermal synthesis of this with the autoclave, and used the zeolite of the pore structure of 8 member ring as the nucleus was obtained. The zeolite of the pore structure of 12 member ring was compounded for this zeolite by the technique same as a nucleus. Obtained HC adsorbent (zeolite grain) serves as the lamellar crystal to which the laminating of the crystal section 17 of the pore structure of 8 member ring, the crystal section 18 of the pore structure of 10 member ring, and the crystal section 19 of the pore structure of 12 member ring was carried out in layers from the center, as shown in drawing 6. The wash coat of the zeolite powder of this lamellar crystal was carried out on honeycomb-like support, and the adsorption component 3 was obtained. The coat layer 5 to which this adsorption component 3 becomes honeycomb-like support 4 front face from the above-mentioned lamellar-crystal zeolite was formed.

[0082] Using the Shaba site as a zeolite of the pore structure of an example of comparison 18 member ring, the wash coat of this was carried out on honeycomb-like support, and the adsorption component 3 was obtained.

[0083] Using ZSM-5 as a zeolite of the pore structure of an example of comparison 210 member ring, the wash coat of this was carried out on honeycomb-like support, and the adsorption component 3 was obtained.

[0084] Using faujasite as a zeolite of the pore structure of an example of comparison 312 member ring, the wash coat of this was carried out on honeycomb-like support, and the adsorption component 3 was obtained.

[0085] Next, real vehicle evaluation was performed on the following conditions about the adsorption component of the above-mentioned examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison, and a hydrocarbon amount of adsorption and its items were investigated. The obtained result was as being shown in Table 2.

[0086] Measurement Condition Engine: V6-2500cc measurement mode:LA4-Y1 adsorbent layer:1.3 l. full-size honeycomb (130-180g-adsorbent)

[0087] The component of the hydrocarbon in the exhaust gas of the automobile engine in the Y1 above-mentioned mode is as follows in general.

[0088]

** The aromas containing toluene C6 which does not include about 41% ** aromas The above hydrocarbon .. About 23% ** C2 - C5 Olefins About 12% ** C2 - C5 Paraffin .. About 12% ** others About 12% [0089]

[Table 2]

吸着剤	吸着HC (mg-HC/g-cat)						トータル mg-HC/ g-cat
	メタン	C ₂ ~C ₅ パラフィン	C ₂ ~C ₅ オレフィン	C ₆ ~ パラフィン	C ₆ ~ オレフィン	芳香族	
実用例1	0.11	1.54	2.18	0.48	0.37	2.48	7.16
実用例2	0.16	1.52	2.13	0.41	0.33	2.31	6.86
実用例3	0.18	1.63	2.33	0.46	0.44	2.53	7.57
実用例4	0.25	1.76	2.48	0.45	0.41	2.51	7.86
比較例1	0.21	1.51	2.12	0.11	0.09	0.09	4.13
比較例2	0.13	1.53	2.15	0.40	0.33	2.13	6.67
比較例3	0.05	1.32	1.98	0.45	0.39	2.50	6.69

[0090] If the above-mentioned result is considered, although the amount of adsorption of the parvus hydrocarbon (for example, methane) of molecular weight is large in the case of the example 1 of a comparison, it will not stick to most hydrocarbons with large molecular weight (for example, hydrocarbon more than C6) probably. On the other hand, although stuck to the hydrocarbon with conversely large molecular weight (for example, hydrocarbon more than C6) in the case of the example 3 of a comparison, there are few amount of adsorptions of the parvus hydrocarbon (for example, hydrocarbon below C5) of molecular weight. In the case of the example 2 of a comparison, it is the middle adsorption property of the example 1 of a comparison, and the example 3 of a comparison.

[0091] On the other hand, it is C2 although it is inferior by the amount of adsorption of methane compared with the examples 1 and 2 of a comparison in the case of the example 1. It is C6 [won in the amount of adsorption of the above hydrocarbon, and / the example 3 of a comparison]. It is C5 although it is almost equivalent in the amount of adsorption of the above hydrocarbon. It won in the amount of adsorption of the following hydrocarbons. Moreover, in the total amount of adsorption, it has exceeded the examples 1, 2, and 3 of a comparison. Since this is that with which the zeolite grain 6 of the pore structure of 8 member ring, the zeolite grain 7 of the pore structure of 10 member ring, and the zeolite grain 8 of the pore structure of 12 member ring were mixed as shown in drawing 3, it is considered to be the result by which various kinds of hydrocarbons with which a size is different were alternatively incorporated by the zeolite grain of the pore size which a size suits respectively.

[0092] It is C2 although won by the amount of adsorption of methane compared with the example 1 in the case of the example 2. Although it is inferior and it has become adsorptivity ability near in the case of the example 2 of a comparison in the amount of adsorption of the above hydrocarbon, it has exceeded the examples 1, 2, and 3 of a comparison in the total amount of adsorption. In the field of carrying out contiguity arrangement of the zeolite grain from which in the case of an example 2 it is stratified the total amount of adsorption of an example 2 being inferior to the example 1 as shown in drawing 4, and a pore size is different, it is considered that this methane is a small hydrocarbon and is because the spreading diffusion to an inside layer is easy that it is considered because it is disadvantageous compared with the example 1, and the amount of adsorption of methane won.

[0093] In the case of the example 3, the amount of adsorption of a hydrocarbon is more than the example 1 or the example 2

except for a part of exception. This is a mixed crystal as the zeolite grain of an example 3 is shown in drawing 5. The hydrocarbon which is because it is more ideal in respect of contiguity arrangement of the crystal from which a pore size is different than a previous example, and contacted one more zeolite grain. Even if it is a small hydrocarbon and the contact site is a crystal fraction with a big pore size, it is thought that it is because it comes against the crystal section to which spreading diffusion is carried out to the interior of grain, and the small crystal section 14, i.e., the configuration, or the dimension of a pore size suits it and is caught by this crystal section. Moreover, in the case of the example 3, compared with the example of a comparison, the amount of adsorption of methane is only slightly inferior compared with the example 1 of a comparison, it has exceeded all the examples of a comparison in other amount of adsorptions and total amount of adsorptions of a hydrocarbon, and it turns out [of an adsorption effect] that it is large.

[0094] In the case of the example 4, in the amount of adsorption and total amount of adsorption of all hydrocarbons, it has far exceeded all the examples of a comparison. Moreover, as compared with an example 3, it is C6. It is C5 although it is inferior by the amount of adsorption of the above hydrocarbon. It won greatly by the amount of adsorption of the following hydrocarbons, and adsorption of the parvus hydrocarbon of molecular weight shows that it is effective. As this shows an example 4 to drawing 6, the crystal section from which a pore size is different is prepared in layers, the small hydrocarbon by which the main crystal section 17 was adsorbed becomes the type used as the hydrocarbon by which the crystal sections 18 and 19 of the outside were adsorbed in the lid, and it is considered because the elimination was suppressed.

[0095] < pore size -- difference -- the mixing ratio of zeolite grain -- relation [between a rate and an amount of adsorption] > -- the following examples 5-10 -- the zeolite of the pore structure of 10 member ring ***** -- ZSM-5 (MFI type) -- using -- the zeolite of the pore structure of 12 member ring ***** -- Y type zeolite (FAU type) -- using -- these both mixing ratio -- the influence a rate affects the amount of adsorption of a hydrocarbon was investigated

[0096] The adsorption component 3 was obtained by making it **** to HC adsorbent which comes to mix example 5 above-mentioned ZSM-5 and Y type zeolite by the following proportion with a wash coat on honeycomb-like support.

MFI: FAU=3:1[0097] HC adsorbent which comes to mix the same material as example 6 example 5 by the following proportion was processed similarly, and the adsorption component was obtained.

MFI: FAU=2.5:1[0098] HC adsorbent which comes to mix the same material as example 7 example 5 by the following proportion was processed similarly, and the adsorption component was obtained.

MFI: FAU=2:1[0099] HC adsorbent which comes to mix the same material as example 8 example 5 by the following proportion was processed similarly, and the adsorption component was obtained.

MFI: FAU=1:1[0100] HC adsorbent which comes to mix the same material as example 9 example 5 by the following proportion was processed similarly, and the adsorption component was obtained.

MFI: FAU=1:2[0101] HC adsorbent which comes to mix the same material as example 10 example 5 by the following proportion was processed similarly, and the adsorption component was obtained.

MFI: FAU=1:3[0102] About each adsorption component of the above-mentioned examples 5-10, it tested on the same conditions as the previous examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison, and the result shown in Table 3 was obtained. Drawing 7 graph-izes the concerned result.

[0103]

[Table 3]

吸着剤	吸着HC (ng-HC/g-cat)						トータル ng-HC/ g-cat
	メタン	C ₂ ~C ₅ パラフィン	C ₂ ~C ₅ オレフィン	C ₆ ~ パラフィン	C ₆ ~ オレフィン	芳香族	
実施例 5	0.08	1.50	2.08	0.52	0.41	2.19	6.78
実施例 6	0.08	1.55	2.25	0.45	0.48	2.36	7.12
実施例 7	0.09	1.54	2.27	0.49	0.44	2.43	7.29
実施例 8	0.07	1.75	2.26	0.52	0.43	2.51	7.54
実施例 9	0.05	1.68	2.21	0.55	0.48	2.57	7.49
実施例 10	0.04	1.82	2.15	0.48	0.42	2.51	6.92

[0104] According to Table 3 and drawing 7, in MFI/FAU=0.4-2.6, the total amount of adsorption has become more than 7mg (adsorbent)/g, and it turns out that the concerned numerical domain is suitable.

[0105] <the rate of HC depuration of HC adsorbent which the catalyst metal was made to ****> -- using HC adsorbent of the above-mentioned example 8, by making this carry out catalyst metal ****, the catalyst for exhaust air gas cleanups was prepared, and the rate of HC depuration was investigated in the following examples 11-13

[0106] After carrying out the wash coat of the HC adsorbent of example 11 example 8 to honeycomb support and performing baking of 500 degree-Cx 2 hours, Make this impregnate the aqueous solution of a cerium nitrate (Ce(NO₃)₃ and H₂O), and baking of 500 degree-Cx 1 hour is performed. The impregnated type catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired by making this impregnate the aqueous solution of a palladium nitrate (Pd₂(NO₃)) further, and performing baking of 500 degree-Cx 1 hour.

[0107] After having carried out the wash coat of the HC adsorbent of example 12 example 8 to honeycomb support and performing baking of 500 degree-Cx 2 hours, the wash coat of the cerium-oxide powder (Pd/CeO₂) which Pd was made to ****

by the evaporation-to-dryness method beforehand was carried out to this, and the laminating type catalyst for exhaust air gas cleanups was acquired by performing baking of 500 degree-Cx 1 hour.

[0108] HC adsorbent of example 13 example 8 and the cerium-oxide powder (Pd/CeO₂) which ****ed the same Pd as an example 11 were mixed, the wash coat was carried out to honeycomb support, and the catalyst for exhaust air gas cleanups of a mixed type was acquired by performing baking of 500 degree-Cx 2 hours.

[0109] While each catalyst for exhaust air gas cleanups of the above-mentioned examples 11-13 was included in the flueway of an automobile engine, rather than this catalyst, the three way component catalyst has been arranged to the flueway by the side of the upstream, and real vehicle evaluation was performed in the LA4-Y1 mode. The result is shown in Table 4. In addition, the rate of Y1 depuration of this table is a total rate of HC depuration (decomposition) by both the three way component catalyst and the catalyst for exhaust air gas cleanups. Moreover, the rate of Y1 depuration only in a three way component catalyst is also doubled and shown in this table.

[0110]

[Table 4]

	0~80秒HC吸着率(%)	0~505秒Y1浄化率(%)
実施例11	74	65
実施例12	71	61
実施例13	69	62
三元触媒のみ	—	47

[0111] The hydrocarbon by which according to the above-mentioned table 4 the rate of Y1 depuration is high about 15% rather than the thing of only a three way component catalyst also in which **** technique of examples 11-13, and HC adsorbent was adsorbed is O₂ of Seria. It turns out that it is decomposed by the storage effect and the catalysis of Pd. In this case, even if the oxygen in exhaust gas is consumed by the three way component catalyst, it is O₂ of Seria. Since there is the storage effect, the decomposition reaction of the hydrocarbon by Pd is produced.

[0112] Prepared HC adsorbent suitable for depuration of <relation between HC adsorbent and NO_x depuration> NO_x, the catalyst metal which decomposes NO_x into this was made to ****, and the rate of NO_x depuration was investigated.

[0113] Manufacture of an example 13-HC adsorbent (base metal) - The 3 following liquid and the super-stabilization Y type zeolite (cay van ratio 80) were prepared, and the compound zeolite with which it comes to compound FAU type crystal and MFI type crystal as an HC adsorbent was prepared.

[0114] 3.5g of S-1 liquid; aluminum sulfates, 6.2g of sulfuric acids, 69g of water 60mlS-2 liquid; No. 3 water glass, 26.3g of water 45mlS-3 liquid; sodium chlorides, TPAB7.5g, 2.85g of sulfuric acids, 2.4g [0115] of sodium hydroxides Agitating the S-3 above-mentioned liquid by 6000rpm by the De Dis parser, 10g was added for the super-stabilization Y type zeolite to this as a FAU type zeolite, the S-2 above-mentioned liquid was further added for the S-1 above-mentioned liquid simultaneously by part for 15ml/by part for 10ml/, and when after addition continued churning for 2 minutes, the precursor was obtained. It was performed, manufacture of this precursor adjusting a solution to pH 8.7.

[0116] The obtained precursor is taught to an autoclave and it is nitrogen the internal pressure of 4kg/cm in a cylinder 2 It was filled up so that it might become. And agitating the above-mentioned precursor by 180rpm, it is 160 minutes to 160 degrees C, and the hydrothermal synthesis was performed by carrying out a temperature up in 600 minutes to 200 more degrees C. A lot of pure waters wash this product, and it was made to dry at 150 degrees C, and by performing baking of 550 more degree-Cx 2 hours, the above-mentioned TPAB was removed and Na type compound zeolite was obtained.

[0117] And it is Na⁺->H⁺ by melting the ammonium nitrate of the 10 times equivalent of the amount of aluminum of the above-mentioned Na type compound zeolite in a 500ml pure water, adding the above-mentioned Na type compound zeolite to this solution, and agitating at a room temperature for 2 hours. The ion exchange was performed. After washing and drying what was obtained, the H type MFI-FAU compound zeolite as an HC adsorbent was obtained by performing baking of 500 degree-Cx 2 hours. As this HC adsorbent is shown in drawing 8, the interior is formed of FAU type crystal section 21 of 12 member ring with a big pore size, and the surface section is formed of MFI type crystal section 22 of small 10 member ring of a pore size.

[0118] - Manufacture of Catalyst Powder and Test Specimen - To Obtained H Type MFI-FAU Compound Zeolite, Using Chloroplatinic Acid and Nitric-Acid Rhodium, Pt and Rh so that it May be Set to Pt:Rh=75:1 (4.5G [L.] Total Amount of Pt and Rh) And it was made to **** by the evaporation-to-dryness method, using ion exchange water as a solvent, and the catalyst powder for NO_x depuration (Pt-Rh/MFI-FAU) was obtained by carrying out predetermined time heating of the obtained powder at about 300 degrees C.

[0119] The above-mentioned catalyst powder was made into the slurry with the alumina binder, this was made to **** to the honeycomb support made from a cordierite (400 cells / inch²), and this was made into the test specimen of an example.

[0120] - Manufacture of a comparison test specimen - The test specimen of the example of a comparison which prepared the same catalyst powder (Pt-Rh/MFI) made to ***** by the same technique to MFI type zeolite (ZSM-5), and was made to **** Pt and Rh with it to the same honeycomb support independently again was created.

[0121] - Each test specimen of the evaluation-above-mentioned example of NO_x depuration property and the example of a comparison was included in simulation gas evaluation equipment, respectively, and each test gas investigated NO_x depuration property. That is, test gas is two kinds such as what used butane as a hydrocarbon, and the thing using the propylene. Moreover, supplying shortly the test gas which made the above-mentioned amount of hydrocarbons zero, after supplying the test gas

containing a hydrocarbon to a test specimen in measurement of the rate of NO_x depuration and making a hydrocarbon stick to catalyst powder. The temperature up of the temperature was carried out from ordinary temperature to 350 degrees C, and the temperature-up test of measuring the rate of NO_x depuration in each temperature in the meantime, and the **** test which lowers temperature from 350 degrees C to ordinary temperature continuously were performed about each hydrocarbon of the above-mentioned butane and a propylene. The result is shown in drawing 9 -12.

[0122] Drawing 9 is as a result of the temperature-up test at the time of using butane as a hydrocarbon. When the example of a comparison using Pt-Rh/MFI-FAU is compared. The example and Pt-Rh/MFI (since the peak value appeared in 180 degrees C by the former in addition as shown in drawing 9, and the peak value appeared in 150 degrees C in the latter) which were used the former was omitted about the rate of NO_x depuration of 150 degrees C, and the latter was omitted about the rate of NO_x depuration of 180 degrees C -- henceforth [the catalyst inlet gas temperature of 150 degrees C], the direction of an example is markedly alike and the rate of NO_x depuration is high. Originally, FAU type crystal section 21 inside grain is adsorbed, and the butane with low reactivity produces cracking, and becomes a small hydrocarbon, and this is considered because this contributed to decomposition of NO_x. The device of this NO_x decomposition is a thing of Pt using the reactant high hydrocarbon of the above-mentioned catalyst metals as a reducing agent, and making NO_x mainly decompose.

[0123] Moreover, it is thought of because the status that the butane with which FAU type crystal section 21 inside grain is adsorbed was made into the butane with which MFI type crystal section on the front face of grain is adsorbed in the lid and that it adsorbed even if it became suitable and it became the elevated temperature comparatively is maintained that the example has decomposed NO_x at the comparatively high rate of depuration also in an elevated temperature. That is, since the whole grain is constituted by MFI type crystal in the case of the example of a comparison, although butane is mainly adsorbed by the grain surface section and there are few the amount of adsorptions, since it has FAU type crystal section 21 with a big pore size inside grain, while in the case of the example the butane with which the grain surface section was adsorbed can carry out spreading diffusion to the interior of grain and the amount of adsorption increases, it is thought that the effect of the above-mentioned lid is acquired.

[0124] Drawing 10 is as a result of the temperature-up test at the time of using butane as a hydrocarbon. Although this result is what does not have great difference between an example and the example of a comparison, the degree of catalyst temperature is made once high, and this is considered because most adsorption butane is emitted. In addition, although according to this drawing exist, there is no hydrocarbon in this way and decomposition of NO_x is performed, this is for decomposition of NO_x which uses CO in test gas as a reducing agent to arise.

[0125] Drawing 11 is as a result of the temperature-up test which used the propylene. Although the rate of NO_x depuration is the direction of an example] high at the low temperature side, in the elevated-temperature side, the direction of the example of a comparison is good. The example is better when it sees as total. For the rate of NO_x depuration being [the direction of an example] high at the low temperature side, a propylene is Pt-Rh/MFI-FAU. It is thought by adsorbing that it is because reactivity became high. Moreover, it is considered that original of a propylene is because reactivity is high that both do not have a big difference.

[0126] In addition, in an example, it is considered to be based on the following ground that the rate of NO_x depuration is once low near 180 degree C.

[0127] That is, it is thought that a catalyst is cooled by low-temperature test gas when it is in the status that the test gas temperature at that time is still low although it is because, as for the rate of NO_x depuration from past [100 degree C] being suddenly and high, the degree of catalyst temperature became abruptly and high with the heat of reaction in that case in advance of catalytic reaction, and catalytic reaction becomes weaker for a while, catalytic reaction falls, and the rate of NO_x depuration is low near 180 degree C. It is considered to be the influence of elevation of test gas temperature that the rate of NO_x depuration is rising again after that.

[0128] Although drawing 12 is as a result of the **** test which used the propylene, there is no difference in an example and the example of a comparison not much.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-144128

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
B 0 1 J 20/18 B 7202-4G
B 0 1 D 53/02 Z A B Z
53/72

B 0 1 D 53/ 34 1 2 0 D
53/ 36 Z A B

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-195447

(22) 出願日 平成6年(1994)8月19日

(31) 優先権主張番号 特願平5-245073

(32) 優先日 平5(1993)9月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者 山田 啓司

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内

(72) 発明者 上岡 敏嗣

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内

(72) 発明者 高見 明秀

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

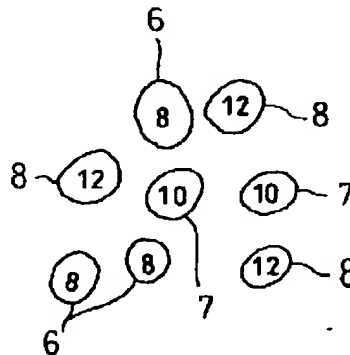
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用のH C吸着剤、排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化装置

(57) 【要約】

【目的】 大きさの異なる種々の炭化水素を効率良く吸着
することができるようにする。

【構成】 細孔径の大きなゼオライト8と細孔径の小さな
ゼオライト6とを、さらには中くらいの細孔径を有する
ゼオライト7を含めてこれらを物理的な混合等の方法に
よって互いに近接させて設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガス中の炭化水素を吸着するH₂C吸着剤であって、

細孔径の異なる複数種の結晶質の金属含有シリケート粉末が混合されてなることを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項2】 請求項1に記載されているH₂C吸着剤において、

上記複数種の金属含有シリケート粉末が、10員環の金属含有シリケート粉末と12員環の金属含有シリケート粉末とよりなることを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項3】 請求項2に記載されているH₂C吸着剤において、

上記10員環の金属含有シリケートと12員環の金属含有シリケートとの割合が、(10員環)/(12員環)=0.4~2.6であり、自動車エンジンの排気ガスに含まれる炭化水素を吸着することを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項4】 排気ガス中の炭化水素を吸着するH₂C吸着剤であって、

1つの粒子中に細孔径の異なる複数種の結晶が混在した混合結晶の金属含有シリケートによって形成されていることを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項5】 排気ガス中の炭化水素を吸着するH₂C吸着剤であって、

中心から表面側に向かって細孔径が漸次大きくなるように細孔径の異なる複数種の結晶が積層されてなる層状結晶の金属含有シリケートによって形成されていることを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項6】 請求項1、請求項4又は請求項5に記載されたH₂C吸着剤において、

上記細孔径の種類が、8員環構造に基づく細孔径と、10員環構造に基づく細孔径と、12員環構造に基づく細孔径の3種類であることを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項7】 排気ガス中の炭化水素を吸着する吸着部材を備えた排気ガス浄化装置であって、

上記吸着部材として、細孔径の異なる複数種のゼオライト粉末を混合して得られる混合粉末を担体上にコートしたものをを用いたことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項8】 排気ガス中の炭化水素を吸着する吸着部材を備えた排気ガス浄化装置であって、

上記吸着部材として、細孔径の異なる複数種のゼオライトを細孔径の小さいものから順に担体上にコートしたものをを用いたことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項9】 排気ガス中の炭化水素を吸着する吸着部材を備えた排気ガス浄化装置であって、

上記吸着部材として、1つの粒子中に細孔径の異なる複数種の結晶が混在した混合結晶ゼオライトを担体上にコートしたものをを用いたことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項10】 排気ガス中の炭化水素を吸着する吸着

部材を備えた排気ガス浄化装置であって、

上記吸着部材として、中心から表面側に向かって細孔径が順次大きくなるように細孔径の異なる複数種の構造の結晶が積層されてなる層状結晶ゼオライトを担体上にコートしたものをを用いたことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項11】 請求項7乃至請求項10に記載されている排気ガス浄化装置において、

上記細孔径の種類が、8員環構造に基づく細孔径と、10員環構造に基づく細孔径と、12員環構造に基づく細孔径の3種類であることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項12】 請求項7乃至請求項11のいずれかに記載されている排気ガス浄化装置において、

上記担体にゼオライトと共にセリアとPdとが担持されていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項13】 排気ガス中の炭化水素を吸着するH₂C吸着剤であって、

中心から表面側に向かって細孔径が漸次小さくなるように細孔径の異なる複数種の結晶が積層されてなる層状結晶の金属含有シリケートによって形成されていることを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項14】 請求項13に記載されているH₂C吸着剤において、

上記金属含有シリケートは、その表面部が10員環の結晶によって形成され、内部が12員環の結晶によって形成されていることを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項15】 請求項14に記載されているH₂C吸着剤において、

上記10員環の結晶がMFI型であり、上記12員環の結晶がFAU型であることを特徴とするH₂C吸着剤。

【請求項16】 請求項13乃至請求項15のいずれかに記載されているH₂C吸着剤に炭化水素を分解する触媒金属が担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項17】 請求項16に記載されている排気ガス浄化用触媒において、

上記触媒金属が、炭化水素を分解しつつ排気ガス中のNO_xを分解するものであることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排気ガス中の低温炭化水素を吸着するために用いられる排気ガス浄化用のH₂C吸着剤、排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車エンジン等の排気ガス浄化のために貴金属触媒を担体にコートしたものが使用されている。排気ガス中の有害成分〔炭化水素(HC)、一酸化

炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)のうち、特に炭化水素の触媒浄化能は排気ガス温度の影響を強く受け、一般に300℃以上の温度において貴金属触媒により浄化される。従って、エンジン始動直後(即ち、コールドスタート時)等におけるように、排気ガス温度が低い時には排気ガス中の炭化水素は貴金属触媒によっては浄化されにくい。

【0003】しかも、エンジン始動直後には大量の炭化水素が排出され、この低温炭化水素がハイドロカーボンエミッション全体に占める割合は大きく、低温炭化水素の排出を抑制することが排気ガス浄化において重要となっている。

【0004】このようなコールドスタート時の炭化水素を低減する排気ガス浄化装置としては、特開平4-293519号公報に開示されているように、炭化水素を吸着するHC吸着部材として、吸着特性を改質する金属としての銅(Cu)、パラジウム(Pd)をそれぞれイオン交換したZSM-5ゼオライトの混合粉末をモノリス担体にコートしたものをを用いたものがある。

【0005】このものは、適宜の金属をイオン交換によって担持させたゼオライトを用いて異なる温度範囲で吸着性能がピークを示すようにしているため、広い温度範囲で炭化水素吸着能を発揮することになるが、大きさの異なる種々の炭化水素が排出される場合、これらのすべてを十分に吸着させることは難しい。

【0006】ところで、炭化水素吸着性能に優れた吸着剤として用いられるゼオライトは、8員環、10員環、12員環等のようにそれぞれ固有な細孔構造を持っている。従って、炭化水素の大きさ(換言すれば分子量)により吸着性能が大きく異なるという不具合がある。例えば、細孔径が小さい8員環あるいは10員環を持つゼオライトを用いた場合、高分子量の炭化水素(例えば、C₆以上のパラフィン、オレフィンあるいは芳香族等)を吸着することができず、細孔径が大きい12員環を持つゼオライトを用いた場合、吸着した低分子量の炭化水素(例えば、メタン等)を低温で放出してしまい、貴金属触媒が活性化する高温まで保持することが困難になる。

【0007】これに対して、HC吸着部材として、モノリス担体における排気ガス流れ方向の上流側の部位に細孔径の大きなY型ゼオライトを担持させ、下流側の部位に細孔径の小さなZSM-5を担持させてなるものも知られている(特開平5-59941号公報参照)。このものは、細孔径の異なる2種類のゼオライトをHC吸着剤として用いることにより、排気ガス中の大きな炭化水素及び小さな炭化水素の両者を吸着し、また、上流側に細孔径の大きなゼオライトによって大きな炭化水素を吸着することによって、下流側ゼオライトの小さな細孔径が大きな炭化水素によって閉塞されないようにするものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記モノリス担体の上流側部位と下流側部位との温度差は一般に100℃程度あり、上記従来技術のように細孔径の大きなY型ゼオライトと細孔径の小さなZSM-5とを上流側と下流側とに分けて配置した場合、上流側のY型ゼオライトの温度が200℃のとき、下流側のZSM-5の温度が100℃程度になる。Y型ゼオライトが吸着しているC₆以上の大きな炭化水素を放出する温度は約200℃であり、ZSM-5がC₆未満の小さな炭化水素を放出する温度が100~150℃程度であるから、モノリス担体の上流側部位の温度が200℃程度になると以後は当該吸着部材では炭化水素の吸着は行なわれず、既に吸着している炭化水素も放出されてしまうことになる。

【0009】さらに、上記従来技術の場合、小さな炭化水素であっても大きな炭化水素と同様に一旦は上流側の細孔径の大きなY型ゼオライトに取り込まれる。従って、この上流側の細孔径の大きなY型ゼオライトは、大きな炭化水素だけでなく小さな炭化水素をも吸着することになり、この小さな炭化水素を吸着することによって大きな炭化水素の吸着能が低下することになる。また、その結果、下流側の細孔径の小さなゼオライトの方に大きな炭化水素が流れ、該細孔径の小さなゼオライトが閉塞されて小さな炭化水素の吸着能が低下するという問題もある。

【0010】なお、炭化水素吸着性能の高い物質として活性炭が良く知られているが、耐熱性が低いため排気ガス浄化用としては採用できない。

【0011】すなわち、本発明の課題は、上記問題を解決したHC吸着剤を提供することであり、さらに、このようなHC吸着剤によって吸着した炭化水素を効率良く浄化することができるようにすること、あるいは吸着した炭化水素を排気ガス中のNO_xの浄化に効率良く利用することができるようにすることにある。

【0012】

【課題を解決するための手段及びその作用】本発明者は、このような課題に対して、細孔径の大きなゼオライトと細孔径の小さなゼオライトとを、物理的な混合等の方法によって互いに近接させて設けた場合、上記問題を解決することができることを見出し、さらに種々の観点から実験・検討を進めて各請求項に係る発明を完成するに至ったものである。

【0013】<請求項1に係る発明>この発明は、排気ガス中の炭化水素を吸着するHC吸着剤であって、細孔径の異なる複数種の結晶質の金属含有シリケート粉末が混合されてなることを特徴とする。

【0014】当該発明のHC吸着剤の場合、モノリス担体に担持させる場合であっても、該モノリス担体の上流端から下流端の全域にわたって細孔径の大きな金属含有シリケートと細孔径の小さな金属含有シリケートとを均一に分散担持させることができ、モノリス担体の上流側

部位の温度が200℃程度になっても下流側の温度が低い部位では炭化水素を吸着することができ、比較的高い温度になるまで炭化水素吸着能を有する。

【0015】また、細孔径の異なる複数種の金属含有シリケートが混合されて互いに近接した状態になっているから、先の従来技術のように小さな炭化水素と大きな炭化水素とが共に細孔径の大きな結晶のものに取り込まれることは少なくなり、各々大きさが適合する細孔径の金属含有シリケートに選択的に取り込まれる割合が高くなる。

*10 【表1】

	構造タイプ	細孔径 (nm)	ケイバン比
8員環	CHA等	0.3~0.5	4~100
10員環	MFI, MEL, FER等	0.4~0.6	30~200
12員環	FAU, AFY, β 等	0.6~0.75	5~100

【0019】上記12員環のものとしては、その骨格密度が12~16 (T-原子数/nm³) のものが好適である。

【0020】<請求項2に係る発明>この発明は、上記請求項1に記載されているH₂C吸着剤において、上記複数種の金属含有シリケート粉末が、10員環の金属含有シリケート粉末と12員環の金属含有シリケート粉末とよりなることを特徴とする。

【0021】当該発明の場合、10員環のものを細孔径が小さい金属含有シリケート粉末とし、12員環のものを細孔径が大きい金属含有シリケート粉末としている。

【0022】<請求項3に係る発明>この発明は、上記請求項2に記載されているH₂C吸着剤において、上記10員環の金属含有シリケートと12員環の金属含有シリケートとの割合が、(10員環)/(12員環)=0.4~2.6であり、自動車エンジンの排気ガスに含まれる炭化水素を吸着することを特徴とする。

【0023】当該発明において、(10員環)/(12員環)≥0.4とするのは、これよりも10員環の金属含有シリケートの割合が少なくなると、小さな炭化水素(例えばC₂~C₅のオレフィン類)の吸着量が少なくなって所期の効果が得られないからであり、また、(10員環)/(12員環)≤2.6とするのは、これよりも12員環の金属含有シリケートの割合が少なくなると、大きな炭化水素(例えばアロマ類、あるいはアロマ類以外の炭化水素であってC₆以上のもの)の吸着量少なくなって所期の効果が得られないからである(この点は後述する実施例で明らかになる)。

【0024】<請求項4に係る発明>この発明は、排気ガス中の炭化水素を吸着するH₂C吸着剤であって、1つの粒子中に細孔径の異なる複数種の結晶が混在した混合結晶の金属含有シリケートによって形成されていること※50

*【0016】ここに、上記金属含有シリケートとしては、結晶の骨格(結晶格子)を形成する金属としてAlを用いたアルミノシリケート(ゼオライト)であっても、Alに代えて或いはAlと共にGa, Ce, Mn, Tb等の他の金属を骨格形成材料として用いた金属含有シリケートであってもよい。

【0017】細孔径の異なる各種の金属含有シリケートとしては以下のものがある。

【0018】

※を特徴とする。

20 【0025】当該発明の場合、1つの金属含有シリケート粒子中に細孔径の異なる複数種の結晶が混在しているから、請求項1に係る発明と同様の作用効果がより顕著なものになるとともに、炭化水素が吸着され易くなる。すなわち、請求項1に係る発明の場合は小さな炭化水素が細孔径の大きな金属含有シリケート粒子に接触して粒子内部に拡散移動してもそのまま該粒子を通り抜けてしまうことが比較的多いと考えられるが、当該発明の場合は、1つの金属含有シリケート粒子に接触した炭化水素は、それが小さな炭化水素であり且つその接触部位が細孔径が大きな結晶部分であっても、粒子内部に拡散移動して細孔径の小さな結晶部、つまり形状ないしは寸法が適合する結晶部に行き当たって該結晶部に捕捉される。

30 【0026】<請求項5に係る発明>この発明は、排気ガス中の炭化水素を吸着するH₂C吸着剤であって、中心から表面側に向かって細孔径が漸次大きくなるように細孔径の異なる複数種の結晶が積層されてなる層状結晶の金属含有シリケートによって形成されていることを特徴とする。

40 【0027】当該発明の場合、1つの金属含有シリケート粒子に細孔径の異なる複数種の結晶部が存在するから、請求項4に係る発明と同様の作用効果が得られる。さらに、当該発明の場合は、中心から表面側に向かって細孔径が漸次大きくなっているから、大きな炭化水素が吸着されて細孔が塞がれない限りは、粒子の内部に小さな炭化水素を順次取り込んで吸着することができる。

【0028】すなわち、仮に表面側の結晶の細孔径を小さいものにすれば、該表面部の結晶に小さな炭化水素が吸着された場合でもその細孔が閉塞されてしまうことから、以後は炭化水素の粒子内部への拡散移動が少なくなり、該粒子内部の結晶が炭化水素の吸着に有効に働かな

いことになるが、当該発明の場合は粒子表面部の結晶の細孔径が大きいから、小さな炭化水素は粒子内部に容易に拡散移動し、他の炭化水素の吸着の妨げとならない。

【0029】また、外層側の細孔径の大きな結晶に大きな炭化水素が吸着されてその細孔が塞がれると、それによって内層側の結晶に吸着されている小さな炭化水素の放出が妨げられることになり、温度が多少高くなっても炭化水素を吸着した状態が保たれ、結果的には炭化水素の放出温度が高くなる。

【0030】<請求項6に係る発明>この発明は、上記請求項1、請求項4又は請求項5に記載されたHC吸着剤において、上記細孔径の種類が、8員環構造に基づく細孔径と、10員環構造に基づく細孔径と、12員環構造に基づく細孔径の3種類であることを特徴とする。

【0031】このように大小3種類の細孔径がある場合は、排気ガス中に種々の大きさの炭化水素が含まれていても、これらを吸着することができるようになる。

【0032】<請求項7に係る発明>この発明は、排気ガス中の炭化水素を吸着する吸着部材を備えた排気ガス浄化装置であって、上記吸着部材として、細孔径の異なる複数種のゼオライト粉末を混合して得られる混合粉末を担体上にコートしたものをを用いたことを特徴とする。

【0033】当該発明は、請求項1に係る発明を利用したものであって、吸着部材の表面（即ち、担体表面）に細孔径の異なる複数種のゼオライト吸着剤が混在しているため、大きさが異なる（分子量の異なる）複数種の炭化水素がそれぞれに適応したゼオライトに吸着され、請求項1に係る発明と同様の作用効果が得られる。

【0034】<請求項8に係る発明>この発明は、排気ガス中の炭化水素を吸着する吸着部材を備えた排気ガス浄化装置であって、上記吸着部材として、細孔径の異なる複数種のゼオライトを細孔径の小さいものから順に担体上にコートしたものをを用いたことを特徴とする。

【0035】当該発明の場合、細孔径の異なる複数種のゼオライトが互いに近接して配置されている点では請求項1に係る発明等と略同様の作用効果が得られる。また、同じく層状であっても、請求項5に係る発明の細孔径の異なる複数種の結晶が積層されてなる層状結晶の金属含有シリケートとは、細孔径の異なる複数種のゼオライトが層状に設けられている点で異なる。

【0036】すなわち、請求項5に係る発明の場合は外層の結晶の細孔が大きな炭化水素によって塞がれると、それよりも内側に炭化水素が拡散移動することが難しくなり、内側の結晶による炭化水素の吸着に不利になるが、当該発明の場合は外層の金属含有シリケートの細孔が塞がれても、炭化水素は外層の金属含有シリケート粒子間の隙間を通してその内側に移動しこの内側の層の金属含有シリケート粒子に吸着される。

【0037】また、当該発明において、細孔径の小さなゼオライトを内側に設けているのは、炭化水素がゼオラ

イト粒子間やゼオライト粒子自体を拡散移動して内側の層に到達することを考慮した場合、小さな炭化水素の方が大きな炭化水素よりも当該拡散移動が容易であって、内側の層に到達し易いからである。

【0038】<請求項9に係る発明>この発明は、排気ガス中の炭化水素を吸着する吸着部材を備えた排気ガス浄化装置であって、上記吸着部材として、1つの粒子中に細孔径の異なる複数種の結晶が混在した混合結晶ゼオライトを担体上にコートしたものをを用いたことを特徴とする。

【0039】当該発明は、請求項4に係る発明を利用したものであって、この請求項4に係る発明と同様の作用効果が得られる。

【0040】<請求項10に係る発明>この発明は、排気ガス中の炭化水素を吸着する吸着部材を備えた排気ガス浄化装置であって、上記吸着部材として、中心から表面側に向かって細孔径が順次大きくなるように細孔径の異なる複数種の構造の結晶が積層されてなる層状結晶ゼオライトを担体上にコートしたものをを用いたことを特徴とする。

【0041】当該発明は、請求項5に係る発明を利用したものであって、この請求項5に係る発明と同様の作用効果が得られる。

【0042】<請求項11に係る発明>この発明は、上記請求項7乃至請求項10に記載されている排気ガス浄化装置において、上記細孔径の種類が、8員環構造に基づく細孔径と、10員環構造に基づく細孔径と、12員環構造に基づく細孔径の3種類であることを特徴とする。

【0043】このように大小3種類の細孔径がある場合は、排気ガス中に種々の大きさの炭化水素が含まれていても、これらを吸着することができるようになる。

【0044】<請求項12に係る発明>この発明は、上記請求項7乃至請求項11のいずれか一に記載されている排気ガス浄化装置において、上記担体にゼオライトと共にセリアとPdとが担持されていることを特徴とする。

【0045】上記Pdは炭化水素を比較的低い温度で分解する金属触媒であり、上記セリアはO₂ ストレージ効果を奏する。よって、当該発明においては、排気ガス中の酸素濃度が変動しても吸着部材のゼオライトによって吸着された炭化水素をPdとセリアとによって分解することができ、排気ガス温度が上昇した際に炭化水素が未浄化のままゼオライトから脱離して排出されることを防止することができる。

【0046】<請求項13に係る発明>この発明は、排気ガス中の炭化水素を吸着するHC吸着剤であって、中心から表面側に向かって細孔径が漸次小さくなるように細孔径の異なる複数種の結晶が積層されてなる層状結晶の金属含有シリケートによって形成されていることを特

徴とする。

【0047】当該発明の場合は、請求項5に係る発明とは逆に細孔径が金属含有シリケート粒子の中心から表面側に向かって漸次小さくなっている。従って、粒子表面部の細孔が炭化水素によって塞がれた場合には、その細孔径が小さいことから当該閉塞がしっかりしたものになるため、粒子内部の結晶に吸着している炭化水素は粒子表面への拡散移動・脱離をすることができず、比較的高い温度になって金属含有シリケート粒子に捕捉された状態を保ち、結果的に、該金属含有シリケートの炭化水素放出温度が高くなる。

【0048】<請求項14に係る発明>この発明は、上記請求項13に記載されているHC吸着剤において、上記金属含有シリケートは、その表面部が10員環の結晶によって形成され、内部が12員環の結晶によって形成されていることを特徴とする。

【0049】当該発明は、粒子中心から表面側に向かって結晶の細孔径が漸次小さいものになるようにするため、粒子表面部を10員環の結晶によって形成し、粒子内部を12員環の結晶によって形成したものであり、これにより、請求項13に係る発明の作用効果が得られる。

【0050】<請求項15に係る発明>この発明は、上記請求項14に記載されているHC吸着剤において、上記10員環の結晶がMFI型であり、上記12員環の結晶がFAU型であることを特徴とする。

【0051】MFI型はZSM-5に代表される10員環の金属含有シリケート結晶であり、FAUはY型ゼオライトに代表される12員環の金属含有シリケート結晶であって、MFI型とFAU型との組み合わせが請求項13に係る発明を実施する上で好適なものとなる。

【0052】<請求項16に係る発明>この発明は、上記請求項13乃至請求項15のいずれかに記載されているHC吸着剤に炭化水素を分解する触媒金属が担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

【0053】当該発明においては、HC吸着剤に吸着されている炭化水素を触媒金属によって分解することができるが、このHC吸着剤の炭化水素放出温度が高いことから、当該触媒が活性温度に達する前にHC吸着剤から脱離する炭化水素の量を少なくして粒子内部の細孔内において炭化水素を分解させることができ、該炭化水素の浄化率を高める上で有利になる。すなわち、通常のゼオライト触媒による炭化水素の分解は、ゼオライト粒子表面での触媒反応が主となるが、当該発明の場合は、粒子内部の細孔内でも炭化水素の分解を生ずる。

【0054】<請求項17に係る発明>この発明は、上記請求項16に記載されている排気ガス浄化用触媒において、上記触媒金属が、炭化水素を分解しつつ排気ガス中のNOxを分解するものであることを特徴とする。

【0055】上記触媒金属のようなNOxを分解するN

Ox触媒はそれが活性を呈する温度が比較的高いが、当該発明においては、HC吸着剤の炭化水素放出温度が高いことから、触媒の活性温度が高い場合でも該HC吸着剤に捕捉された炭化水素を有効に利用してNOxを分解することができる。

【0056】上記触媒金属の種類については特に限定されるものでなく、Pt、Ir、Rh等の貴金属を初めとして、貴金属以外の遷移金属、あるいはアルカリ土類金属等の典型元素であっても適用が可能である。

【0057】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、細孔径の異なる複数種の結晶質の金属含有シリケート粉末を混合してなるから、細孔径の異なる複数種の金属含有シリケートが互いに近接した状態になり、大きさの異なる炭化水素を細孔径の異なる各種の金属含有シリケートに選択的に吸着させて高い吸着能を得ることができるとともに、モノリス担体に担持させた場合において、該担体の上流側部位が高温になって炭化水素を吸着することができなくなった場合でも、低温の下流側部位を炭化水素の吸着に有効に利用することができ、コールドスタート時に排気ガス中に含まれる炭化水素の大部分を効率的に吸着保持することができる。

【0058】請求項2に係る発明によれば、上記請求項1に記載されているHC吸着剤における複数種の金属含有シリケート粉末が10員環の金属含有シリケート粉末と12員環の金属含有シリケート粉末とよりなるから、上記請求項1に係る発明を効果的に実施することができる。

【0059】請求項3に係る発明によれば、上記請求項2に記載されているHC吸着剤において、上記10員環の金属含有シリケートと12員環の金属含有シリケートとの割合を(10員環)/(12員環)=0.4~2.6として、自動車エンジンの排気ガスに含まれる炭化水素の吸着に供するようにしたから、小さな炭化水素も大きな炭化水素も確実に吸着することができる。

【0060】請求項4に係る発明によれば、1つの金属含有シリケート粒子中に細孔径の異なる複数種の結晶が混在しているから、請求項1に係る発明と同様の作用効果がより顕著なものになり、炭化水素の吸着能が高くなる。

【0061】請求項5に係る発明によれば、金属含有シリケート粒子を、中心から表面側に向かって細孔径が漸次大きくなるように細孔径の異なる複数種の結晶が積層されてなる層状結晶のものにしたから、小さな炭化水素も大きな炭化水素も吸着できるとともに、吸着された炭化水素が脱離する温度が高いものになるため比較的温度が高くなりがちな排気ガス中の炭化水素の吸着に有利になる。

【0062】請求項6に係る発明によれば、上記請求項1、請求項4又は請求項5に記載されたHC吸着剤にお

10

20

30

40

50

11

いて、上記細孔径の種類を8員環構造のもの、10員環構造のもの、及び12員環構造のもの3種類としたから、排気ガス中に種々の大きさの炭化水素が含まれていてもこれらを吸着することができ、上記各請求項に係る発明の実施に有利になる。

【0063】請求項7に係る発明によれば、細孔径の異なる複数種のゼオライト粉末を混合して得られる混合粉末を担体上にコートすることによって吸着部材を構成したから、担体の上流端から下流端の全域にわたって細孔径の大きな金属含有シリケートと細孔径の小さな金属含有シリケートとを均一に分散担持させることができ、コールドスタート時において排気ガス中に含まれる炭化水素の大部分を効率的に吸着保持することができる。

【0064】請求項8に係る発明によれば、細孔径の異なる複数種のゼオライトを細孔径の小さいものから順に担体上にコートすることによって吸着部材を構成したから、内側のコート層に対する炭化水素の吸着に外側のコート層が妨げとなることがなく、内側のコート層から外側のコート層の全層にわたって炭化水素を吸着させることができる。

【0065】請求項9に係る発明によれば、1つの粒子中に細孔径の異なる複数種の結晶が混在した混合結晶ゼオライトを担体上にコートすることによって吸着部材を構成したから、請求項4に係る発明と同様の作用効果が得られる。

【0066】請求項10に係る発明によれば、中心から表面側に向かって細孔径が順次大きくなるように細孔径の異なる複数種の構造の結晶が積層されてなる層状結晶ゼオライトを担体上にコートすることによって吸着部材を構成したから、請求項5に係る発明と同様の作用効果が得られる。

【0067】請求項11に係る発明によれば、上記請求項7乃至請求項10に記載されている排気ガス浄化装置において、上記細孔径の種類が8員環構造のもの、10員環構造のもの、及び12員環構造のもの3種類としたから、排気ガス中に種々の大きさの炭化水素が含まれていてもこれらを吸着することができ、上記各請求項に係る発明の実施に有利になる。

【0068】請求項12に係る発明によれば、上記請求項7乃至請求項11のいずれかに記載されている排気ガス浄化装置において、上記担体にゼオライトと共にセリアとPdとが組み合わされて担持されているから、吸着部材によって吸着された炭化水素を分解させて排出することができる。

【0069】請求項13に係る発明によれば、中心から表面側に向かって細孔径が漸次小さくなるように細孔径の異なる複数種の結晶が積層されてなる層状結晶の金属含有シリケートによってHC吸着剤を形成したから、吸着した炭化水素を高い温度になるまで捕捉しておくことができ、炭化水素の排出防止に有利になる。

12

【0070】請求項14に係る発明によれば、上記請求項13に記載されているHC吸着剤において、上記金属含有シリケート粒子の表面部を10員環の結晶によって形成し内部を12員環の結晶によって形成したから、炭化水素の放出温度を確実に高めることができ、上記請求項13に係る発明の実施に有利になる。

【0071】請求項15に係る発明によれば、上記請求項14に記載されているHC吸着剤において、上記10員環の結晶をMFI型とし上記12員環の結晶をFAU型としたから、炭化水素の放出温度を確実に高めることができ、上記請求項13に係る発明の実施に有利になる。

【0072】請求項16に係る発明によれば、上記請求項13乃至請求項15のいずれかに記載されている炭化水素の放出温度が高いHC吸着剤に炭化水素を分解する触媒金属が担持されているから、炭化水素が未分解のまま排出される量を少なくすることができ、粒子内部の細孔内での炭化水素の分解によって炭化水素の浄化率を高めることができる。

【0073】請求項17に係る発明によれば、上記請求項16に記載されている触媒金属が炭化水素を分解しつつ排気ガス中のNOxを分解するNOx触媒金属であるから、該触媒金属の活性温度が高い場合でも上記HC吸着剤に捕捉された炭化水素を有効に利用してNOxを分解することができ、NOx浄化率を高めることができる。

【0074】

【実施例】以下、本願発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明する。

【0075】図1には、本願発明の一例である排気ガス浄化装置が示されている。この排気ガス浄化装置は、自動車エンジンの排気系Aに設けられるものであって、炭化水素を吸着する吸着部材3（図2参照）を収納してなる吸着装置1と、該吸着装置1の下流側に位置し且つ排気ガス浄化用触媒を収納してなる触媒装置2とを備えている。ここで、吸着部材3は、図2に示すように、ハニカム状担体（コージライト製）4に吸着剤からなるコート層5を形成して構成されている。そして、この排気ガス浄化装置では、コールドスタート時において排気ガス中の炭化水素を吸着装置1で吸着保持し、排気ガスの温度が上昇して触媒装置2における排気ガス浄化用触媒が活性化されてくると、吸着装置1に吸着保持されている炭化水素を放出し、触媒装置2で浄化することとなっている。

【0076】＜吸着部材ないしは吸着剤の構造と吸着量との関係について＞次に、上記排気ガス浄化装置における吸着部材について実施例および比較例により以下に詳述する。

【0077】実施例1

50 8員環の細孔構造を持つゼオライトとしてシャバサイト

を、10員環の細孔構造を持つゼオライトとしてZSM-5 (MFI型)を、12員環の細孔構造を持つゼオライトとしてフォージャサイトを、シャバサイトを、ZSM-5、フォージャサイトを重量比で1:2:3の割合で混合して得られたHC吸着剤(混合粉末)をハニカム状担体上にウォッシュコートして吸着部材3を得た。

【0078】この吸着部材3は、ハニカム状担体4表面に8員環の細孔構造を持つゼオライトと10員環の細孔構造を持つゼオライトと12員環の細孔構造を持つゼオライト(即ち、細孔径の異なる3種のゼオライト)が混在したコート層5が形成されたものとなっている。従って、コート層5は図3に示すように、8員環の細孔構造のゼオライト粒子(粒子の形状線の中に数字8を記載したもの)6、10員環の細孔構造のゼオライト粒子(粒子の形状線の中に数字10を記載したもの)7及び12員環の細孔構造のゼオライト粒子(粒子の形状線の中に数字12を記載したもの)8が混じり合ったものになっている。

【0079】実施例2

ハニカム状担体上にシャバサイト、ZSM-5、フォージャサイトの順に1:2:3(重量比)の割合でウォッシュコートして吸着部材3を得た。この吸着部材3は、図4に示すようにハニカム状担体4の表面に8員環の細孔構造を有するゼオライト層11、10員環の細孔構造を有するゼオライト層12及び12員環の細孔構造を有するゼオライト層13が内側から順に積層されてなるコート層5が形成されたものとなっている。

【0080】実施例3

8員環の細孔構造のゼオライトを合成するための前駆体、10員環の細孔構造のゼオライトを合成するための前駆体及び12員環の細孔構造のゼオライトを合成するための前駆体を1:2:3(重量比)の割合で混合し、この混合物をオートクレーブで水熱合成した。かくして得られた粉末は、図5に示すように、粒子が8員環の細孔構造の結晶部(結晶の領域内に数字8を記載したもの)14、10員環の細孔構造の結晶部(結晶の領域内に数字10を記載したもの)15及び12員環の細孔構造の結晶部(結晶の領域内に数字12を記載したもの)16が混在した混合結晶ゼオライトとなっている。このHC吸着剤(混合結晶粉末)をハニカム状担体上にウォッシュコートして吸着部材3を得た。この吸着部材3 *

- ① トルエンを含むアロマ類 ……約41%
- ② アロマ類を含まないC₆以上の炭化水素 ……約23%
- ③ C₂～C₅のオレフィン類 ……約12%
- ④ C₂～C₅のパラフィン類 ……約12%
- ⑤ その他 ……約12%

【0089】

*は、ハニカム状担体4表面に上記混合結晶ゼオライトからなるコート層5が形成されたものとなっている。

【0081】実施例4

10員環の細孔構造のゼオライトの前駆体を合成する際に合成済みの8員環の細孔構造のゼオライトを予め含有させておき、これをオートクレーブで水熱合成して8員環の細孔構造のゼオライトを核とした10員環の細孔構造のゼオライトを得た。このゼオライトを核として同様な手法により12員環の細孔構造のゼオライトを合成した。得られたHC吸着剤(ゼオライト粒子)は、図6に示すように中心から8員環の細孔構造の結晶部17、10員環の細孔構造の結晶部18及び12員環の細孔構造の結晶部19が層状に積層された層状結晶となっている。この層状結晶のゼオライト粉末をハニカム状担体上にウォッシュコートして吸着部材3を得た。この吸着部材3は、ハニカム状担体4表面に上記層状結晶ゼオライトからなるコート層5が形成されたものとなっている。

【0082】比較例1

8員環の細孔構造のゼオライトとしてシャバサイトを用い、これをハニカム状担体上にウォッシュコートして吸着部材3を得た。

【0083】比較例2

10員環の細孔構造のゼオライトとしてZSM-5を用い、これをハニカム状担体上にウォッシュコートして吸着部材3を得た。

【0084】比較例3

12員環の細孔構造のゼオライトとしてフォージャサイトを用い、これをハニカム状担体上にウォッシュコートして吸着部材3を得た。

【0085】次に、上記実施例1～4および比較例1～3の吸着部材について下記条件で実車評価を行い、炭化水素吸着量とその内訳を調べた。得られた結果は表2に示す通りであった。

【0086】測定条件

エンジン: V6-2500cc

測定モード: LA4-Y1

吸着剤層: 1.3リットルフルサイズハニカム(130～180g-吸着剤)

【0087】上記Y1モードにおける自動車エンジンの排気ガス中の炭化水素の成分は概ね次の通りである。

【0088】

※ ※【表2】

15

16

吸着剤	吸着HC (mg-HC/g-cat)						トータル mg-HC/ g-cat
	メタン	C ₂ ~C ₃ パラフィン	C ₄ ~C ₅ オレフィン	C ₆ ~ パラフィン	C ₆ ~ オレフィン	芳香族	
実施例1	0.11	1.54	2.18	0.48	0.37	2.48	7.16
実施例2	0.16	1.52	2.13	0.41	0.33	2.31	6.86
実施例3	0.18	1.63	2.33	0.48	0.44	2.53	7.57
実施例4	0.25	1.76	2.48	0.45	0.41	2.51	7.89
比較例1	0.21	1.51	2.12	0.11	0.09	0.09	4.13
比較例2	0.13	1.53	2.15	0.40	0.33	2.13	6.67
比較例3	0.05	1.82	1.98	0.45	0.39	2.50	6.89

【0090】上記結果について考察すると、まず、比較例1の場合、分子量の小さい炭化水素（例えば、メタン）の吸着量は大きい、分子量の大きい炭化水素（例えば、C₆以上の炭化水素）はほとんど吸着していない。一方、比較例3の場合、逆に分子量の大きい炭化水素（例えば、C₆以上の炭化水素）は吸着するが、分子量の小さい炭化水素（例えば、C₅以下の炭化水素）の吸着量は少ない。比較例2の場合、比較例1と比較例3との中間の吸着特性となっている。

【0091】これに対して、実施例1の場合、比較例1、2に比べ、メタンの吸着量では劣っているものの、C₂以上の炭化水素の吸着量では勝っており、また、比較例3と比べると、C₆以上の炭化水素の吸着量においてほぼ同等となっているが、C₅以下の炭化水素の吸着量においては勝っている。また、トータル吸着量では比較例1、2、3を上回っている。これは、図3に示すように、8員環の細孔構造のゼオライト粒子6、10員環の細孔構造のゼオライト粒子7及び12員環の細孔構造のゼオライト粒子8が混じり合ったものになっているから、大きさの異なる各種の炭化水素が各々大きさの適合する細孔径のゼオライト粒子に選択的に取り込まれた結果と考えられる。

【0092】実施例2の場合、実施例1に比べ、メタンの吸着量で勝っているが、C₂以上の炭化水素の吸着量では劣っており、比較例2の場合に近い吸着性能となっているが、トータル吸着量では比較例1、2、3を上回っている。実施例2のトータル吸着量が実施例1に劣っているのは、実施例2の場合は図4に示すように層状であって、細孔径の異なるゼオライト粒子同士を近接配置するという面では実施例1に比べて不利になっているためと考えられ、また、メタンの吸着量が勝っているのは、該メタンは小さな炭化水素であり、内側の層への拡散移動が容易なためであると考えられる。

【0093】実施例3の場合、一部の例外を除いて実施例1や実施例2よりも炭化水素の吸着量が多くなっている。これは、実施例3のゼオライト粒子は図5に示すように混合結晶であって、細孔径の異なる結晶の近接配置*50

*の面では先の実施例よりも理想的なものになっているためであり、さらに1つのゼオライト粒子に接触した炭化水素は、それが小さな炭化水素であり且つその接触部位が細孔径が大きな結晶部分であっても、粒子内部に拡散移動して細孔径の小さな結晶部14、つまり形状ないしは寸法が適合する結晶部に行き当たって該結晶部に捕捉されるためである、と考えられる。また、実施例3の場合、比較例と比べると、メタンの吸着量が比較例1に比べてわずかに劣っているだけで、他の炭化水素の吸着量およびトータル吸着量において全ての比較例を上回っており、吸着効果の大きいことが分かる。

【0094】実施例4の場合、全ての炭化水素の吸着量及びトータル吸着量において全ての比較例を大きく上回っている。また、実施例3と比較すると、C₆以上の炭化水素の吸着量で劣っているものの、C₅以下の炭化水素の吸着量で大きく勝っており、分子量の小さい炭化水素の吸着により有効であることが分かる。これは、実施例4は図6に示すように細孔径の異なる結晶部が層状に設けられたものであって、中心の結晶部17に吸着された小さな炭化水素はその外側の結晶部18、19に吸着された炭化水素に蓋をされた形になって、脱離が抑制されたためと考えられる。

【0095】＜細孔径が相異なるゼオライト粒子の混合比率と吸着量との関係＞次の実施例5～10では、10員環の細孔構造のゼオライトとしてZSM-5（MFI型）を用い、12員環の細孔構造のゼオライトとしてY型ゼオライト（FAU型）を用い、この両者の混合比率が炭化水素の吸着量に及ぼす影響を調べた。

【0096】実施例5

上記ZSM-5とY型ゼオライトとを次の比率で混合してなるHC吸着剤をハニカム状担体上にウォッシュコートによって担持させることによって吸着部材3を得た。

MFI : FAU = 3 : 1

【0097】実施例6

実施例5と同じ材料を次の比率で混合してなるHC吸着剤を同じように処理して吸着部材を得た。

MFI : FAU = 2.5 : 1

【0098】実施例7

実施例5と同じ材料を次の比率で混合してなるHC吸着剤を同じように処理して吸着部材を得た。

MFI : FAU = 2 : 1

【0099】実施例8

実施例5と同じ材料を次の比率で混合してなるHC吸着剤を同じように処理して吸着部材を得た。

MFI : FAU = 1 : 1

【0100】実施例9

実施例5と同じ材料を次の比率で混合してなるHC吸着剤を同じように処理して吸着部材を得た。

* MFI : FAU = 1 : 2

【0101】実施例10

実施例5と同じ材料を次の比率で混合してなるHC吸着剤を同じように処理して吸着部材を得た。

MFI : FAU = 1 : 3

【0102】上記実施例5～10の各吸着部材について、先の実施例1～4、比較例1～3と同じ条件でテストを行ない、表3に示す結果を得た。図7は当該結果をグラフ化したものである。

【0103】

【表3】

吸着剤	吸着HC (mg-HC/g-cat)						トータル mg-HC/ g-cat
	メタン	C ₂ ~C ₃ パラフィン	C ₄ ~C ₅ イソパラフィン	C ₆ ~C ₇ パラフィン	C ₈ ~ イソパラフィン	芳香族	
実施例5	0.08	1.50	2.08	0.52	0.41	2.19	6.78
実施例6	0.08	1.55	2.25	0.45	0.43	2.36	7.12
実施例7	0.09	1.54	2.27	0.49	0.44	2.43	7.28
実施例8	0.07	1.75	2.26	0.52	0.43	2.51	7.54
実施例9	0.05	1.68	2.21	0.55	0.48	2.57	7.49
実施例10	0.04	1.32	2.15	0.48	0.42	2.51	6.92

【0104】表3及び図7によれば、MFI/FAU = 0.4～2.6においてトータル吸着量が7mg/g (吸着剤) 以上となっており、当該数値範囲が好適であることがわかる。

【0105】<触媒金属を担持させたHC吸着剤のHC浄化率について>次の実施例11～13では、上記実施例8のHC吸着剤を用い、これに触媒金属担持させることによって排気ガス浄化用触媒を調製し、そのHC浄化率を調べた。

【0106】実施例11

実施例8のHC吸着剤をハニカム担体にウォッシュコートして500℃×2時間の焼成を行なった後、これに硝酸セリウム (Ce(NO₃)₃ · H₂O) の水溶液を含浸させて500℃×1時間の焼成を行ない、これにさらに硝酸パラジウム (Pd(NO₃)₂) の水溶液を含浸させて500℃×1時間の焼成を行なうことによって含浸型の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0107】実施例12

実施例8のHC吸着剤をハニカム担体にウォッシュコートして500℃×2時間の焼成を行なった後、これに、※

※予めPdを蒸発乾固法によって担持させた酸化セリウム粉末 (Pd/CeO₂) をウォッシュコートし、500℃×1時間の焼成を行なうことによって積層型の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0108】実施例13

実施例8のHC吸着剤と、実施例11と同様のPdを担持した酸化セリウム粉末 (Pd/CeO₂) とを混合し、ハニカム担体にウォッシュコートし、500℃×2時間の焼成を行なうことによって混合型の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0109】上記実施例11～13の各排気ガス浄化用触媒を自動車エンジンの排気通路に組込むとともに、該触媒よりも上流側の排気通路に三元触媒を配置して、LA4-Y1モードにて実車評価を行なった。結果は表4に示されている。なお、同表のY1浄化率は三元触媒と排気ガス浄化用触媒との両方によるトータルのHC浄化 (分解) 率である。また、同表には三元触媒のみでのY1浄化率も合わせて示している。

【0110】

【表4】

	0～60秒HC吸着率(%)	0～505秒Y1浄化率(%)
実施例11	74	65
実施例12	71	61
実施例13	69	62
三元触媒のみ	—	47

【0111】上記表4によれば、実施例11～13のい★50★ずれの担持方法においても三元触媒のみのものよりもY

1 浄化率が15%程度高くなっており、HC吸着剤に吸着された炭化水素がセリアのO₂ ストレージ効果とPdの触媒作用とによって分解されていることがわかる。この場合、三元触媒によって排気ガス中の酸素が消費されても、セリアのO₂ ストレージ効果があるため、Pdによる炭化水素の分解反応を生ずるものである。

【0112】<HC吸着剤とNO_x浄化との関係>NO_xの浄化に適したHC吸着剤を調製し、これにNO_xを分解する触媒金属を担持させてNO_x浄化率を調べた。

【0113】実施例13

—HC吸着剤(母材)の調製—

次の3液及び超安定化Y型ゼオライト(ケイバン比80)を準備し、HC吸着剤としてのFAU型結晶とMFI型結晶とが複合されてなる複合ゼオライトを調製した。

【0114】S-1液;硫酸アルミニウム3.5g, 硫酸6.2g, 水60ml

S-2液;水ガラス3号69g, 水45ml

S-3液;塩化ナトリウム26.3g, TPAB7.5g, 硫酸2.85g, 水酸化ナトリウム2.4g

【0115】上記S-3液をディスペーサによって6000rpmで攪拌しつつ、これにFAU型ゼオライトとして超安定化Y型ゼオライトを10gを加え、さらに上記S-1液を10ml/分で、上記S-2液を15ml/分で同時に添加し、添加後も2分間攪拌を続けることによって前駆体を得た。この前駆体の調製は溶液をpH 8.7に調整しつつ行なった。

【0116】得られた前駆体をオートクレーブに仕込み、シリンダ内に窒素を内圧4kg/cm²となるように充填した。そして、上記前駆体を180rpmで攪拌しながら、160℃まで160分で、さらに200℃まで600分で昇温させることによって水熱合成を行なった。この生成物を大量の純水で洗浄し、150℃で乾燥させ、さらに550℃×2時間の焼成を行なうことによって上記TPABを除去し、Na型複合ゼオライトを得た。

【0117】そして、上記Na型複合ゼオライトのA1量の10倍当量の硝酸アンモニウムを500mlの純水に溶解し、この溶液に上記Na型複合ゼオライトを加え、室温で2時間攪拌することによって、Na⁺→H⁺のイオン交換を行なった。得られたものを洗浄・乾燥した後、500℃×2時間の焼成を行なうことによって、HC吸着剤としてのH型MFI-FAU複合ゼオライトを得た。このHC吸着剤は、図8に示すように内部が細孔径が大きな12員環のFAU型結晶部21によって形成され、表面部が細孔径の小さな10員環のMFI型結晶部22によって形成されている。

【0118】—触媒パウダー及び供試材の調製—

得られたH型MFI-FAU複合ゼオライトに対し、塩化白金酸と硝酸ロジウムとを用いてPtとRhとをP

t:Rh=75:1(Pt及びRhの総量4.5g/リットル)となるように、且つイオン交換水を溶媒として用いて蒸発乾固法により担持させ、得られたパウダーを300℃程度で所定時間加熱することによってNO_x浄化用触媒パウダー(Pt-Rh/MFI-FAU)を得た。

【0119】上記触媒パウダーをアルミナバインダーと共にスラリーにして、これをコージュライト製ハニカム担体(400セル/inch²)に担持させてこれを実施例の供試材とした。

10 【0120】—比較供試材の調製—

また、別にMFI型ゼオライト(ZSM-5)にPtとRhとを同様の方法によって同じ量担持させた触媒パウダー(Pt-Rh/MFI)を調製し、同様のハニカム担体に担持させた比較例の供試材を作成した。

【0121】—NO_x浄化特性の評価—

上記実施例及び比較例の各供試材を模擬ガス評価装置にそれぞれ粗込み、各テストガスによりNO_x浄化特性を調べた。すなわち、テストガスは、炭化水素としてブタンを用いたものとプロピレンを用いたものの2種類である。また、NO_x浄化率の測定にあたっては、炭化水素を含むテストガスを供試材に供給し炭化水素を触媒パウダーに吸着させた後、今度は上記炭化水素量を零としたテストガスを供給しながら、温度を常温から350℃まで昇温させていって、その間の各温度でのNO_x浄化率を測定するという昇温テストと、続いて温度を350℃から常温まで下げていく降温テストとを上記ブタン及びプロピレンの各炭化水素について行なった。結果は図9~12に示されている。

【0122】図9は炭化水素としてブタンを用いた場合の昇温テストの結果である。Pt-Rh/MFI-FAUを用いた実施例とPt-Rh/MFIを用いた比較例とを比べた場合(尚、図9に示すように前者では180℃においてピーク値が現れ、後者では150℃においてピーク値が現れたため、150℃のNO_x浄化率に関しては前者を省略し、180℃のNO_x浄化率に関しては後者を省略した)、触媒入口ガス温度150℃以降では実施例の方が格段にNO_x浄化率が高くなっている。これは、本来は反応性が低いブタンが粒子内部のFAU型結晶部21に吸着されてクラッキングを生じて小さな炭化水素になり、これがNO_xの分解に寄与したためと考えられる。このNO_x分解の機構は、上記触媒金属のうちの主としてPtが反応性の高い炭化水素を還元剤としてNO_xを分解させる、というものである。

【0123】また、実施例が高温においても比較的高い浄化率でNO_xを分解しているのは、粒子内部のFAU型結晶部21に吸着されているブタンが粒子表面のMFI型結晶部に吸着されているブタンに蓋をされた恰好になって比較的高温になっても吸着された状態を保っているためと考えられる。すなわち、比較例の場合は、粒子全体がMFI型結晶によって構成されているため、ブタ

ンは粒子表面部に主として吸着され、その吸着量が少ないが、実施例の場合は粒子内部に細孔径が大きなFAU型結晶部21を有するため、粒子表面部に吸着されたブタンが粒子内部に拡散移動することができ、その吸着量が多くなっているとともに、上記蓋の効果が得られているものと考えられる。

【0124】図10は炭化水素としてブタンを用いた場合の昇温テストの結果である。この結果は実施例及び比較例の間に大差がないものになっているが、これは触媒温度が一旦高いものにされていて、吸着ブタンのほとんどが放出されているためと考えられる。なお、同図によれば、このように炭化水素が存在しないにも拘らず、NOxの分解が行なわれているが、これはテストガス中のCOを還元剤とするNOxの分解が生ずるためである。

【0125】図11はプロピレンを用いた昇温テストの結果である。実施例の方が低温側においてNOx浄化率が高くなっているが、高温側では比較例の方がよくなっている。トータルとしてみた場合には実施例の方が良い。実施例の方が低温側においてNOx浄化率が高くなっているのは、プロピレンがPt-Rh/MFI-FAUに吸着されることによって反応性が高くなったためであると考えられる。また、両者に大きな差がないのは、本来がプロピレンは反応性が高いためであると考えられる。

【0126】なお、実施例において、180℃付近でNOx浄化率が一旦低くなっているのは、次の理由によるものと考えられる。

【0127】すなわち、100℃過ぎからNOx浄化率が急に高くなっているのは、触媒反応の進行と共にその際の反応熱によって触媒温度が急激に高くなったためであるが、そのときのテストガス温度はまだ低い状態にあり、触媒反応が少し弱まったときに触媒が低温のテストガスによって冷やされて触媒反応が低下し、180℃付近でNOx浄化率が低くなっている、と考えられる。その後NOx浄化率が再度上昇しているのは、テストガス温度の上昇の影響と考えられる。

【0128】図12はプロピレンを用いた降温テストの結果であるが、実施例と比較例とはあまり差がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の排気ガス浄化装置の一例を示す模式図である。

【図2】本願発明の排気ガス浄化装置における吸着部材

の部分拡大断面図である。

【図3】実施例1のHC吸着剤を示す図

【図4】実施例2の吸着部材の表面部の構造を示す断面図

【図5】実施例3のHC吸着剤を示す図

【図6】実施例4のHC吸着剤を示す断面図

【図7】MFI/FAUの比率とHC吸着量との関係を示すグラフ図

【図8】実施例13のHC吸着剤を示す断面図

10 【図9】炭化水素としてブタンを用いた場合の実施例13及び比較例のNOx浄化の昇温テストの結果を示すグラフ図

【図10】炭化水素としてブタンを用いた場合の実施例13及び比較例のNOx浄化の降温テストの結果を示すグラフ図

【図11】炭化水素としてプロピレンを用いた場合の実施例13及び比較例のNOx浄化の昇温テストの結果を示すグラフ図

20 【図12】炭化水素としてプロピレンを用いた場合の実施例13及び比較例のNOx浄化の降温テストの結果を示すグラフ図

【符号の説明】

1 吸着装置

2 触媒装置

3 吸着部材

4 ハニカム状担体

5 コート層。

6 8員環の細孔構造のゼオライト粒子

7 10員環の細孔構造のゼオライト粒子

30 8 12員環の細孔構造のゼオライト粒子

11 8員環の細孔構造を有するゼオライト層

12 10員環の細孔構造を有するゼオライト層

13 12員環の細孔構造を有するゼオライト層

14 8員環の細孔構造の結晶部

15 10員環の細孔構造の結晶部

16 12員環の細孔構造の結晶部

17 8員環の細孔構造の結晶部

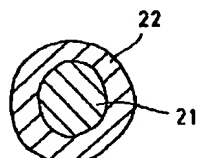
18 10員環の細孔構造の結晶部

19 12員環の細孔構造の結晶部

40 21 FAU型結晶部

22 MFI型結晶部

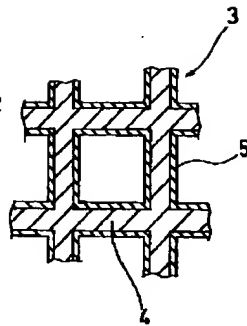
【図8】



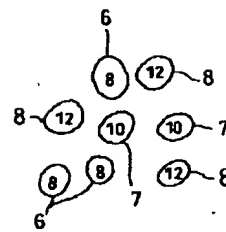
【図1】



【図2】

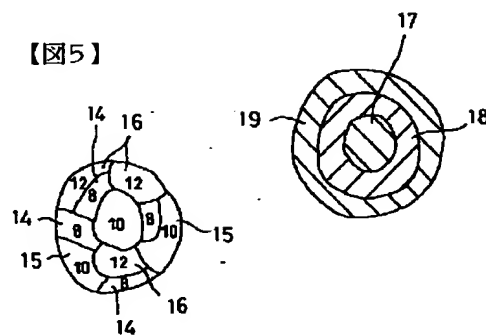


【図3】

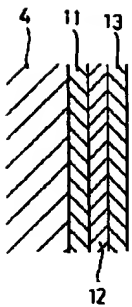


【図6】

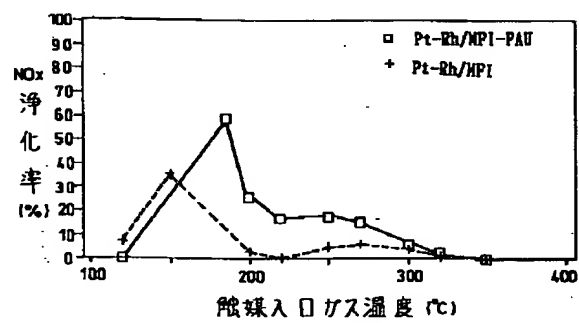
【図5】



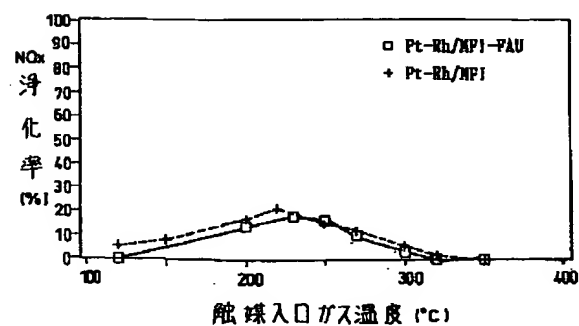
【図4】



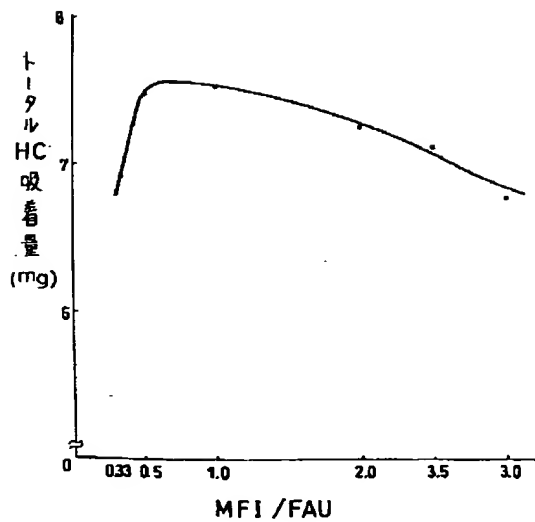
【図9】



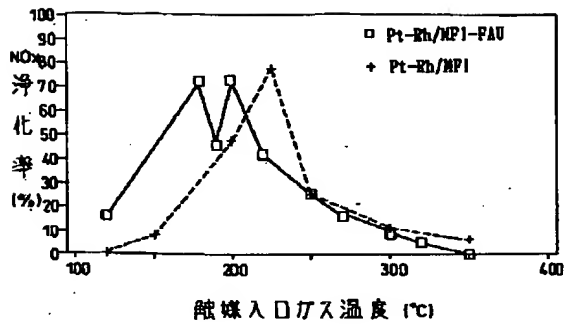
【図10】



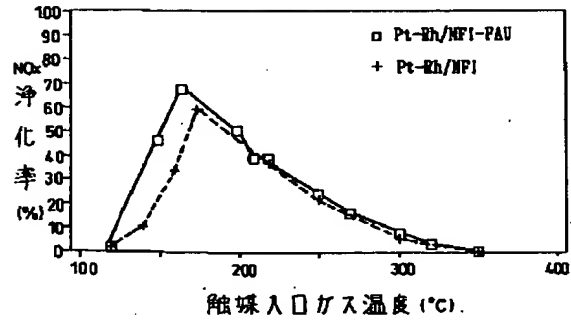
【図7】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B01D 53/86	ZAB			
53/94				
B01J 20/28		A 7202-4G		
F01N 3/08	ZAB	A		
3/24	ZAB	E		
// B01D 53/04	ZAB	G		
			B01D 53/36	104 Z

(72)発明者 坂谷 直子
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
 株式会社内